

## Über die Trennung von Erdgasmodellmischungen an MFI-Membranen

Dissertation zur  
Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat)

am Institut für Chemie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

Rostock, 2016

**vorgelegt von**

M. Sc. Radostina Dragomirova

aus Rostock

geboren am 17.09.1984 in Sofia

Die vorliegende Arbeit wurde am Leibniz Institut für Katalyse e.V. Rostock von April 2012 bis Juni 2016 unter der Betreuung von Prof. Dr. Johannes de Vries angefertigt.

**Gutachter:**

1. Gutachter:

Prof. Dr. Johannes de Vries

Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig

Institut für Chemie, Universität Rostock

**Datum der Einreichung:** 24.06.2016

**Datum der Verteidigung:** 29.11.2016

## **Schriftliche Erklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Radostina Dragomirova

Rostock, den 24.06.2016

## **Vorwort**

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Sebastian Wohlrab bedanken, für das entgegengebrachte Vertrauen, welches es mir ermöglichte, die vorliegende Dissertation in der Gruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ am Leibniz Institut für Katalyse e.V. Rostock anzufertigen. Seine zielgerichtete Betreuung, die sich durch zahlreiche Ideen, hilfreiche Diskussionen sowie eine engagierte Unterstützung auszeichnete, hat wesentlich zur fundierten Bearbeitung dieser wissenschaftlichen Aufgabenstellung und somit zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Johannes de Vries für die Betreuung meines Promotionsvorhabens und die angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Dr.-Dietmar Paschek danke ich für die produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes im Schwerpunktprogramm SPP 1570, für das Interesse und die kritische Durchsicht meiner Arbeit sowie für die wertvollen Hinweise.

Insbesondere bedanke ich mich bei allen Kollegen der Arbeitsgruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ für das konstruktive Arbeitsklima und die andauernde Unterstützung über die Jahre. Mein ausdrücklicher Dank gilt Frau Marion Stöhr, Frau Gabriele Georgi, Frau M. Sc. Stefanie Kreft und Herrn M. Sc. Dominik Seeburg, die zur Realisierung der umfangreichen Experimente beigetragen haben.

Für die Durchführung der TEM-Untersuchung danke ich Frau Dr. Marga-Martina Pohl.

Herzlich bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Dipl.-Ing. Gerhard Fulda und Herrn PD Dr. Marcus Frank am Elektronenmikroskopischen Zentrum der Universitätsmedizin Rostock für die produktive und sehr angenehme Zusammenarbeit.

Meiner Familie und insbesondere meinem Lebensgefährten Miloslav Veselinov möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung auf dem Weg zur Promotion danken.



---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Schriftliche Erklärung .....</b>	<b>i</b>
<b>Vorwort .....</b>	<b>ii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>iii</b>
<b>Nomenklatur .....</b>	<b>vi</b>
<b>Grafische Kurzfassung .....</b>	<b>x</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens.....</b>	<b>3</b>
2.1 Konventionelle Methoden zur Aufarbeitung von Erdgas .....	3
2.1.1 Absorptionsverfahren .....	4
2.1.2 Adsorptionsverfahren .....	8
2.1.3 Tieftemperaturverfahren.....	9
2.2 Membrantechnologie für die Gastrennung.....	11
2.2.1 Allgemeine Grundlagen .....	11
2.2.2 Anwendung der Membrantechnik für die Erdgasaufbereitung .....	15
<b>3 Zeolithmembranen als Alternative zu Polymermembranen .....</b>	<b>19</b>
3.1 Allgemeine Grundlagen - Zeolithe und Zeolithmembranen .....	19
3.2 Literaturüberblick zur MFI-Membransynthese .....	21
3.3 Transportmechanismen in Zeolithen .....	22
3.4 Adsorption von Alkanen im MFI-Zeolith .....	25
3.5 Mathematische Beschreibung der Einzelgas- und Mischungspermeation .....	27
3.6 Experimentelle Konfigurationen zur Permeationsmessungen .....	33
3.7 MFI-Membranen für Gastrennungsoperationen.....	35

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>37</b>
4.1	Vorabbetrachtung .....	37
4.1.1	Charakterisierung der Membran MFI <sub>48h</sub> .....	37
4.1.2	Wechselwirkungen von <i>n</i> -Butan/Methan-Mischungen mit dem MFI-Porensystem..	39
4.1.3	Taupunktverhalten von <i>n</i> -Butan/Methan-Mischungen .....	43
4.1.4	Mögliche experimentelle Konfigurationen .....	45
4.2	Einfluss der transmembranen Druckdifferenz.....	47
4.2.1	Auswirkung feedseitiger Druckvariation auf den Trennprozess.....	48
4.2.2	Auswirkung permeatseitiger Druckvariation auf den Trennprozess.....	51
4.2.2.1	Einzelgaspermeation .....	53
4.2.2.2	Trennung von Gasmischungen.....	58
4.2.3	Zum Einfluss des Druckmanagements – Zusammenfassung.....	64
4.3	Einfluss der hydrothermalen Synthesezeit .....	66
4.4	Auswirkung der Feedzusammensetzung.....	69
4.5	Einfluss des Feedvolumenstroms .....	75
4.6	Kombination von Membrantrennung und Gaskondensation .....	79
4.6.1	Prozessführung unter Bedingung (2): Feed <sub>gas/flüssig</sub> /Permeat <sub>gas</sub> .....	79
4.6.2	Prozessführung unter Bedingung (3): Feed <sub>gas</sub> /Permeat <sub>gas/flüssig</sub> .....	80
4.6.3	Prozessführung unter Bedingung (4): Feed <sub>gas/flüssig</sub> /Permeat <sub>gas/flüssig</sub> .....	82
4.6.4	Kondensationsexperimente ohne Sweepgas.....	84
<b>5</b>	<b>Erdgastrennung zur Tieftemperatur-Dampfreformierung .....</b>	<b>86</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>97</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>101</b>
A1	Experimenteller Teil.....	101
A1.1	Trennexperimente an MFI-Membranen .....	101
A1.1.1	Präparation von MFI-Zeolithmembranen.....	101

---

A1.1.2	Charakterisierung verwendeter Zeolithmembranen .....	103
A1.1.3	Versuchsstand und Versuchsdurchführung .....	106
A1.1.4	Bewertungsparameter .....	108
A1.2	Dampfreformierungsexperimente .....	112
A1.2.1	Katalysatorsynthese .....	112
A1.2.2	Charakterisierung .....	112
A1.2.3	Beschreibung des Reaktors für die katalytische Umsetzung .....	114
A2	Zusätzliche Abbildungen und Tabellen .....	115
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>131</b>

## Nomenklatur

### Abkürzungen

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>
BTEX	Benzen, Toluol, Ethylbenzen und Xylene Isomere
CBMC	Configurational-biased Monte Carlo
C/H	Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis
DEA	Diethanolamin
DGA	Diglycolamin
DIPA	Diisopropanolamin
GC	Gaschromatograph
FID	Flammenionisationsdetektor
Gew. %	Gewichtsprozent
KS	Knudsen-Selektivität
KW	Kohlenwasserstoff
LPG	Liquified Petroleum Gas
NGL	Natural Gas Liquids
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
M-S	Maxwell-Stefan
PDMS	Polydimethylsiloxan
PP	Permporosimetrie
PSA	Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption)
PTMSP	Polytrimethylsilylpropyne
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S/C	Wasserdampf-Kohlenstoff-Verhältnis (steam/carbon ratio)
TEA	Triethanolamin
TEG	Triethylenglykol
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPABr	Tripropylammoniumbromid
TPAOH	Tripropylammoniumhydroxid
TSA	Temperaturwechseladsorption (Thermal Swing Adsorption)
Vol. %	Volumenprozent
W-K	Wicke-Kallenbach-Modul
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

**Chemische Verbindungen**

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>
Ar	Argon
CH <sub>4</sub>	Methan
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
He	Helium
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>iso</i> -Butan
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -Butan

## Lateinische Symbole

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>
$A$	Querschnittfläche der Membran
$A_M$	aktive Permeationsfläche
$c$	Konzentration
$C$	Anreicherungsfaktor
$D_0$	preexponentielle Diffusionskonstante
$D_F$	Fick'scher Diffusionskoeffizient
$D_{MS}$	Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient
$E_d$	Aktivierungsenergie für Diffusion
$f$	Fugazität
$J$	Permeatfluss
$d$	Durchmesser
$K$	Langmuir Adsorptionskonstante
$K_0$	Preexponentielle Konstante von $K(T)$
$N$	Zahl der belegten Adsorptionsplätze
$M$	Molmasse
$p$	(Partial)druck
$P$	Permeabilität
$q$	adsorbierte Gasmenge
$Q_a$	Adsorptionswärme
$r_{pore}$	Radius der Pore
$R$	Gaskonstante
$S$	Löslichkeitskoeffizient
$SC$	Stufenschnitt (stage-cut)
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$\dot{V}$	Volumenstrom
$w$	Überströmungsgeschwindigkeit

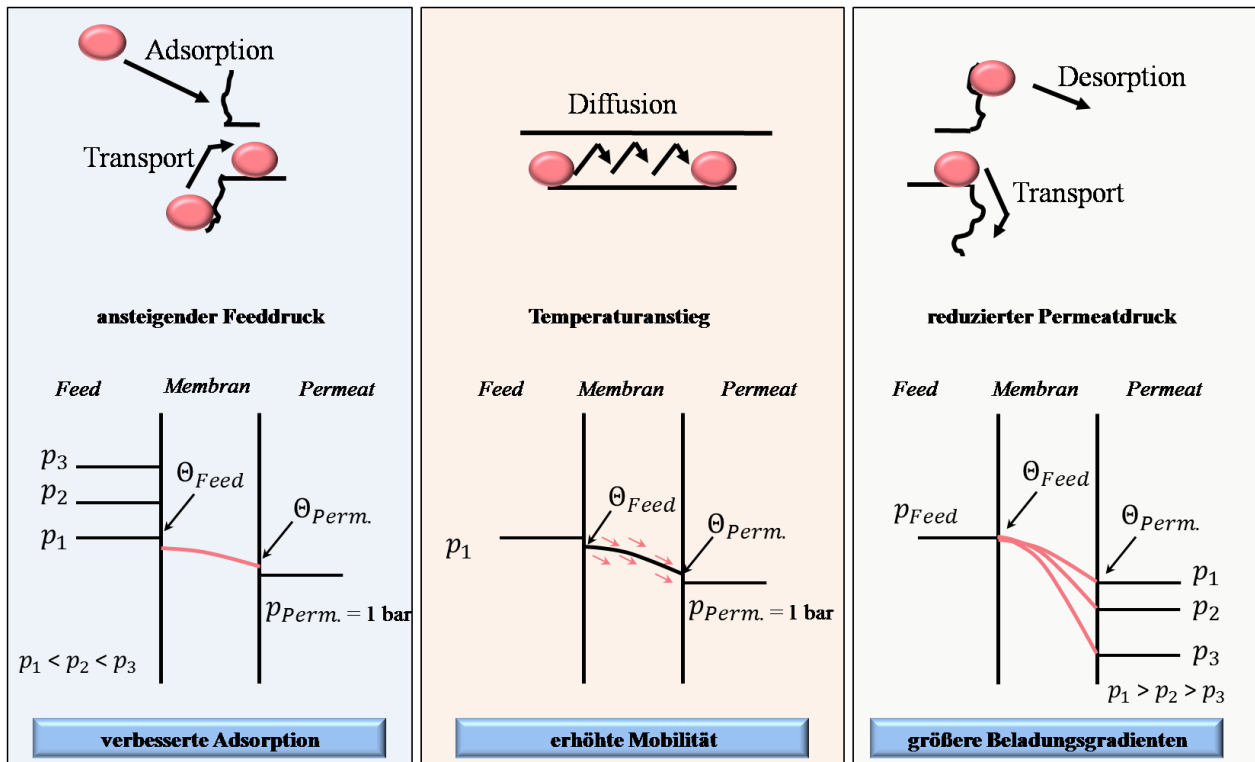
**Indizes**

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>
<i>48h, 72h</i>	Dauer der hydrothermalen Behandlung
<i>Feed</i>	Feed
<i>GO</i>	Grenzoberfläche
<i>i,j,1,2</i>	Komponente <i>i,j,1,2</i>
<i>Perm.</i>	Permeat
<i>Ret.</i>	Retentat
<i>sät.</i>	Sättigungs-

**Griechische Symbole**

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>
$\alpha$	Trennfaktor
$\alpha^*$	Permselektivität; idealer Trennfaktor
$\beta$	Selektivität
$\Gamma$	thermodynamischer Faktor
$\delta$	Membrandicke
$\Delta$	Differenz
$\epsilon$	Materialporosität
$\eta$	Kondensationseffizienz
$\theta$	fraktionelle Beladung/Besetzung
$\Theta$	Beladung
$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$\mu$	chemisches Potenzial
$\Pi$	Permeanz
$\rho$	Dichte des Mediums
$\varphi$	Volumenanteil
$\chi$	Stoffmengenanteil

## Grafische Kurzfassung





## Kurzfassung

Die Abreicherung höherer Kohlenwasserstoffe von der Hauptkomponente Methan ist ein essentieller Aspekt bei der Erdgaskonditionierung. Geschuldet ist dieser Prozessschritt zum einen der Gewährleistung der Transportfähigkeit und zum anderen einer rein wirtschaftlichen Motivation aufgrund der Preisdifferenz zwischen höheren Kohlenwasserstoffen und Methan. Eine umweltschonende und energetisch lukrative Alternative der zurzeit eingesetzten technischen Aufbereitungsverfahren bietet die Membrantechnologie.

In Bezug dazu liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Einschätzung des Potenzials von MFI-Zeolithmembranen für die vorliegende Trennproblematik. Dies erfolgte durch die gezielte Untersuchung der Betriebsparameter, die den Transport von vereinfachten Erdgasmodellmischungen, bestehend aus Methan/*n*-Butan, durch die Membran beeinflussen und somit deren Trenn- und Permeationsleistung bedingen. Zudem wurden die vier archetypischen experimentellen Konfigurationen im Hinblick auf die Phasenzusammensetzung des Alkangemisches im Feed- bzw. Permeatraum, konkret 1) Feed<sub>gas</sub>/Permeat<sub>gas</sub>, 2) Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas</sub>, 3) Feed<sub>gas</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub> und 4) Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub>, untersucht. Darüber hinaus wurde bei der Trennung einer realen Erdgas Mischung das mit höheren Kohlenwasserstoffen angereicherte Permeat mit Dampf an Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei niedrigeren Temperaturen reformiert.

Durch die Prozessführung unter Bedingung 1), welche für die Praxis am relevantesten ist, konnten aussagekräftige Tendenzen hinsichtlich der Einflüsse der Betriebsparameter Druck, Temperatur, Feedzusammensetzung und Feedvolumenstrom auf die Adsorption, Diffusion sowie Desorption der permeierenden Spezies aufgedeckt werden. Der positive Einfluss des Prozessdruckes lässt sich in zwei Richtungen verfolgen bzw. belegen: i) die Erhöhung des Feeddruckes verbessert die *n*-Butan-Adsorption auf der Membranoberfläche und somit die Anreicherung von *n*-Butan im Permeatfluss; ii) die Reduzierung des Permeatdruckes trägt einerseits zu stärker ausgeprägten Beladungsgradienten über die Membran und andererseits zur Verringerung des Diffusionswiderstandes bei, wodurch sich die Permeation des höheren Alkans steigert und somit eine signifikante Erhöhung der Trennfaktoren hervorruft. Die erzielten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die sinkende Beladung der adsorbierten Moleküle in Richtung der Permeatseite den maßgeblichen Faktor für die gezielte Isolierung von Alkanen mit hohen Selektivitäten angibt. Während der vorgenommenen Untersuchung zum Einfluss der *n*-

Butan-Konzentration durchlief der Permeatfluss ein Minimum, wobei dieses Minimum mit Temperaturanstieg zu höheren *n*-Butan-Konzentrationen im Feed verschoben wurde, bedingt durch die erhöhte Mobilität der *n*-Butan-Moleküle. Eine deutliche Erhöhung der Permeatflüsse wurde bei ansteigender Temperatur nachgewiesen, wobei *n*-Butan abgereicherte Retentatflüsse bei moderat angereicherten Permeatflüssen resultierten. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Trennprozess vom Feedvolumenstrom abhängig ist, so dass es durch die Anwendung eines höheren Feedvolumenstroms unter erhöhten Temperaturen möglich war, eine vergleichbare *n*-Butan-Anreicherung bei kleinerer Membranfläche im Permeat zu erzielen.

Zur Untersuchung des Einflusses von Kondensationseffekten auf die Trennleistung der MFI-Zeolithmembranen wurde durch Steuerung der Betriebsparameter Druck, Temperatur oder Feedzusammensetzung der Alkan-Taupunkt unterschritten und somit die *n*-Butan Kondensation im Feed- oder/und im Permeatraum erzwungen. Die *n*-Butan-Verflüssigung im Permeatraum unter Bedingung 3) konnte experimentell nicht realisiert werden. An dieser Stelle empfiehlt sich eine weitere Untersuchung bei Temperaturen, welche eine genügend hohe Beweglichkeit der in der Membran adsorbierten Spezies gewährleisten. Im Gegensatz dazu konnte eine Verbesserung der Trennschärfe der MFI-Membran durch die Kondensation von *n*-Butan im Feedraum (Bedingung 2)) festgestellt werden, wobei eine weitere Kondensation im Permeatraum (Bedingung 4)) den Effekt noch deutlicher verstärkte.

Untersuchungen zur Kombination von Membrantrennung und katalytischer Reaktion konnten anhand der Umsetzung der mit höheren Alkanen angereicherten Permeatflüsse weiterführende Einblicke in der Niedertemperatur-Synthesegaserzeugung durch Dampfreformierung geschaffen werden. Durch die Erhöhung des Anteils an höheren Alkanen wurden selbst bei niedrigen Temperaturen vielversprechend hohe H<sub>2</sub>-Volumenanteile im Produktstrom bei deutlich verbesserten CO-Selektivitäten detektiert.

Zusammenfassend konnte die prinzipielle Anwendbarkeit von MFI-Zeolithmembranen für die Konditionierung von Erdgas demonstriert werden, indem, in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, entweder permeatseitige *n*-Butan-Anreicherung oder retentatseitige *n*-Butan-Abreicherung erzielt wurden. Zudem bildet die Dampfreformierung des Permeats bei niedrigen Temperaturen eine aussichtsreiche Basis für die Weiterentwicklung der Kombination Trennung - Reaktion auf dem Gebiet der Erdgasverarbeitung.

## Abstract

The recovery of liquefied petroleum gas (LPG) is a crucial aspect in the conditioning of natural gas before transportation. Moreover, the higher price of these hydrocarbons also makes a separation economically desirable. In this context, low energy membrane technology offers an environmental friendly alternative to present energy-intensive technologies.

For this thesis pressure-stable MFI zeolite membranes were synthesized and their potential for the present separation problem was evaluated by studying extensively the operating parameters influencing the transport of simplified natural gas model mixtures comprising methane/*n*-butane across a MFI membrane and thus prejudicing its separation and permeation performance. All four possible archetypical experimental designs regarding the existing phases in feed and permeate namely 1) feed<sub>gas</sub>/permeate<sub>gas</sub>, 2) feed<sub>gas/liquid</sub>/permeate<sub>gas</sub>, 3) feed<sub>gas</sub>/permeate<sub>gas/liquid</sub> and 4) feed<sub>gas/liquid</sub>/permeate<sub>gas/liquid</sub> were investigated. And indeed, by separating real natural gas in a final experiment a LPG enriched permeate was detected which could be reformed with steam over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at lower temperatures than the unprocessed natural gas.

Since condition 1) represents the most important practical one, the impact of adsorption, diffusion as well as the significance of desorption of the permeating species were of major focus and were experimentally controlled by pressure, temperature, feed composition and feed flux variations. The separation enhancing impact of the operating pressure can be traced back to two principles: i) applying increased feed-side pressure leading to improved *n*-butane adsorption at the membrane surface and thus improving the enrichment of the higher alkane in the permeate stream and ii) applying reduced permeate pressure promoting more pronounced loading gradients across the membrane and a decreased diffusion resistance contributing to significantly enhanced permeation of the higher alkane and distinct higher separation factors therewith. An essential aspect, emerging from these findings is that the loading decrease of the adsorbed molecules on the permeate side is the decisive factor for the high selectivities indispensable for the targeted alkane isolation. In the course of studying the influence of *n*-butane content in the feed stream a minimum in permeation flux with increasing *n*-butane feed concentration is, whereas with increasing temperature this minimum is shifted towards higher *n*-butane concentrations in feed. The observed behaviour is attributed to the increased mobility of the *n*-butane molecules with temperature so that higher *n*-butane concentrations in feed were required in order to block the

MFI pores along the membrane. Moreover, increasing the temperature gives rise to generally higher permeation fluxes and thereby, retentate gas streams can be enriched nearly purely with the less permeable component methane at moderate permeate stream. Moreover, the separation process turned out to be to a great extent feed flow dependent since by applying a higher feed flow rate at increased temperature a comparable *n*-butane enriched in the permeate with smaller membrane area was achieved

In order to study the impact of condensation on the separation performance of the MFI membranes, liquefaction of *n*-butane is achieved by falling below the dew point level by adjusting the temperature, pressure or composition. The *n*-butane liquefaction in the permeate compartment under condition 3) was not obtained experimentally so that it was concluded that this behaviour could only be possible at temperatures where the mobility of the adsorbed species is high enough. On the other hand, the resulting liquid film of condensed *n*-butane (condition 2)) is able to enhance the separation selectivity of the MFI membrane, whereas a further condensation in the permeate (condition 4)) boosts the effect additionally. In the latter case a volatile rise of the separation factor is observed under sweeping condition.

In addition, the obtained LPG enriched permeates from real natural gas separation used for the production of syngas give insights into the impact of the higher alkanes on low-temperature steam reformation over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. At low temperatures promising high H<sub>2</sub> volume fractions as well distinctly increased selectivities towards CO are obtained with increasing LPG content during the conversion of real natural gas mixtures comprising high and low LPG content with steam.

In conclusion, depending on the process conditions, either retentate gas streams of nearly pure methane or significant *n*-butane enrichment in the permeate could be obtained, demonstrating the principle applicability of MFI zeolite membranes for the conditioning of natural gas. Moreover, separation-reaction couplings could lead to novel technologies in regard to natural gas processing.

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Weltgesellschaft ist mit einer der größten Herausforderungen überhaupt konfrontiert, nämlich der Bereitstellung sauberer und nachhaltiger Energie für heute, morgen und in aller Zukunft. Neue Methoden für eine wirtschaftliche Prozessoptimierung und innovative verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Aufbereitung ungenutzter Rohstofflagerstätten stellen ein Forschungsgebiet auf den Weg der optimalen Ausnutzung von endlichen fossilen Ressourcen in der Übergangsphase dar.

Erdgas, angesehen als "sauberer" Brennstoff vor allem aufgrund der geringeren CO<sub>2</sub>-Emissionen gegenüber den Mineralölprodukten<sup>[1]</sup>, zählt neben Erdöl und Kohle zu den wichtigsten Primärenergieträgern<sup>[2]</sup> im Energiemix. Zusätzlich zu seiner primären Bedeutung als Brennstoff oder zur Gewinnung von Elektrizität dient Erdgas noch als Quelle von Kohlenwasserstoffen für die chemische und petrochemische Industrie<sup>[3]</sup>, zur Synthesegasproduktion<sup>[4]</sup> oder für die Wasserstofferzeugung<sup>[5]</sup>. Weiterhin lässt sich Erdgas über „Gas-to-Liquids“-Verfahren (GTL-Verfahren) in schwefelfreie, flüssige, synthetische Kraftstoffe umwandeln.<sup>[6]</sup> Direkt nach seiner Förderung enthält Erdgas jedoch neben dem Hauptbestandteil Methan auch andere Kohlenwasserstoffe und Verunreinigungen, die durch verschiedene Reinigungsverfahren entfernt werden müssen, um die Spezifikation von Verbrauchsgas zu erreichen und eine industrielle Nutzung zu erlauben.<sup>[7]</sup> In der Regel müssen folgende Vorbehandlungsschritte durchlaufen werden – Kondensatabscheidung, Entschwefelung und Entfernung von CO<sub>2</sub>, Wasser- und Kohlenwasserstoff-Taupunkteinstellung.

Neben den klassischen Absorptions-, Adsorptions- und Kondensationsverfahren zur Erdgasaufbereitung und folglich zur Herstellung einer einheitlichen Erdgasqualität, gewinnen in den letzten Jahren auch die Membrantechnologien als alternative Trenntechnologien an Bedeutung.<sup>[8-11]</sup> Im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden, bei welchen die Konditionierung bzw. Taupunkteinstellung eines Erdgasstroms mit erheblichem Energieaufwand verbunden ist, stellt die membranbasierte Aufbereitungsmethode eine energetisch lukrativere Variante dar. Bei der Entfernung höherer Kohlenwasserstoffe mittels Membrane entfallen hochenergetische Prozessschritte, wie Kühlung oder Verdichtung, so dass eine Membrantechnologie für kleinere Förderfelder besonders rentabel wäre.

Polymermembranen haben bereits ein großes Einsatzgebiet in der Membrantrenntechnik gefunden und stehen im Wettstreit zu den kommerziell eingesetzten Methoden für Gastrennung

bzw. Gasreinigung.<sup>[12]</sup> Für die Abtrennung der höheren Kohlenwasserstoffe aus Methan wurden gummiartige Membranen bereits kommerzialisiert.<sup>[11]</sup> Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der feedseitigen Komponenten in der Polymermatrix diffundieren die höheren Kohlenwasserstoffe durch die Membran und reichern sich im Permeat an, wobei sich Methan im Retentat anreichert bzw. von den höheren Kohlenwasserstoffen abgereichert wird. Die Lösung dieser höheren Kohlenwasserstoffe im Polymer ruft jedoch Quellungs- und Plastifizierungseffekte hervor, welche eine erhöhte Permeation aller Komponenten mit sich bringen. Demzufolge kann über die Zeit nur eine unzureichende Kohlenwasserstofftaupunktreduzierung bei zu hohem Methanverlust erreicht werden.<sup>[13]</sup>

Anorganischen Membranen, darunter die Zeolithmembranen stehen im Fokus der Membranforschung vor allem aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften, gerade wo Polymermembranen an ihre Grenzen hinsichtlich chemischer, mechanischer und thermischer Beständigkeit stoßen.

Ähnlich wie Polymermembranen kann die Stofftrennung mittels Zeolithmembranen auf die bevorzugte Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe in den Wänden der Zeolithporen und der daraus resultierenden Blockade dieser Poren für leichtere Kohlenwasserstoffe beruhen

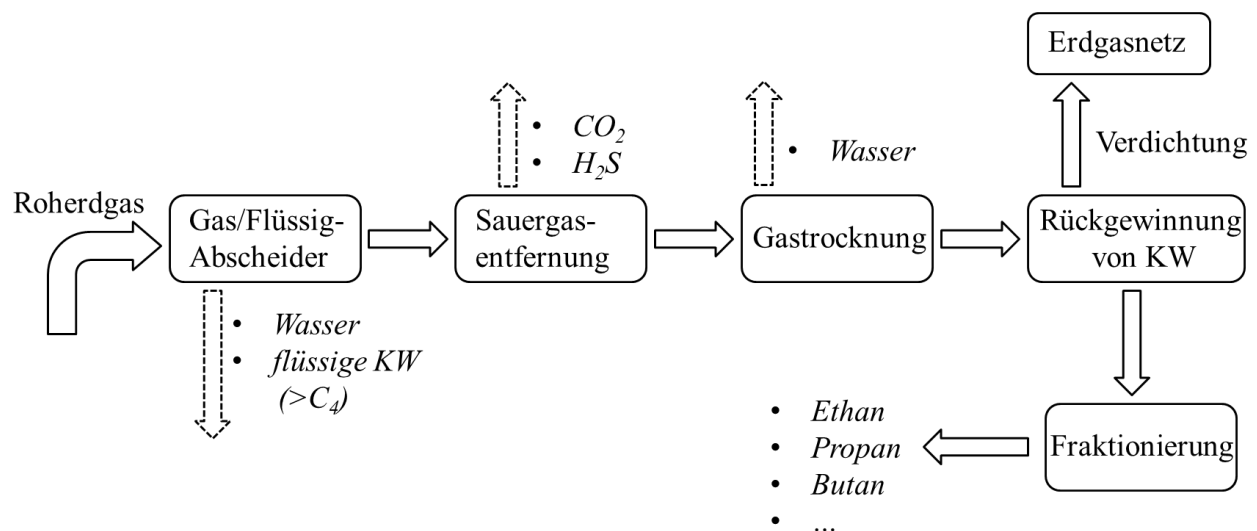
In der vorliegenden Arbeit soll daher die gezielte Anwendung zeolithischer MFI-Membranen zur Konditionierung eines vereinfachten Erdgasmodellgemisches demonstriert werden. Die adsorptions- bzw. desorptionskontrollierte Abtrennung eines leicht kondensierbaren höheren Kohlenwasserstoffs, hier *n*-Butan, aus Methan soll in Abhängigkeit der Prozessparameter – feedseitigem bzw. permeatseitigem Druck, der Temperatur, Zusammensetzung und Feedvolumenstrom systematisch untersucht werden.

Darüber hinaus soll die Umsetzung der an LPG angereicherten Permeatflüsse, in der Niedertemperatur-Synthesegaserzeugung durch Dampfreformierung als direkte Anwendungsmöglichkeit für die chemische Prozesstechnik untersucht und abgeschätzt werden.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Konventionelle Methoden zur Aufarbeitung von Erdgas

Ein wesentlicher Weg Brennstoff zu beschaffen, sowie Ausgangsstoffe für die chemische Industrie bereitzustellen, bietet sich durch die Förderung von Erdgas bzw. Erdölbegleitgas. Die Zusammensetzung des unaufbereiteten Erdgases ist allerdings von der geographischen Lage des Förderortes, sowie von der Art und Tiefe des Gaslagers abhängig. Neben der Hauptkomponente Methan beinhaltet das Roherdgas noch höhere Kohlenwasserstoffe (KW) und Begleitkomponenten wie Stickstoff ( $N_2$ ), Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ), Wasserdampf und Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). Jedoch, um eine industrielle Nutzung oder Verwendung als Brennstoff in Haushalten zu gewährleisten, müssen diese unerwünschten Bestandteile entfernt werden (Abbildung 2-1).



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung einer vereinfachten Prozesskette der Roherdgasaufbereitung.

Wasser muss dem Erdgas entzogen werden, indem der Wassertaupunkt unter der niedrigsten Temperatur des nachgeschalteten Rohrleitungssystems eingestellt wird, um in diesem Schäden infolge von Korrosion oder durch Hydratbildung zu verhindern. Saure Verbindungen wie Kohlenstoffdioxid und Schwefelkomponenten müssen abgetrennt werden, um die Korrosion der Rohrleitungen und somit deren Verstopfung zu vermeiden. Die im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffkondensate müssen entfernt werden, um einerseits den Kohlenwasserstoff-Taupunkt einzustellen und andererseits die Spezifikation für den Brennwert bzw. Energieinhalt einzuhalten. Der Kohlenwasserstoff-Taupunkt, definiert als die Temperatur,

bei der unter bestimmten Druckbedingungen Komponenten aus der Gasphase auskondensieren, stellt einen Maß für die Konzentration der höheren Kohlenwasserstoffe im Erdgas dar (siehe für weitere Information auch Kapitel 4.1.3).<sup>[14]</sup> Der Ausfall vom Kondensat muss ebenfalls vermieden werden, um einen störungsfreien Transport zu gewährleisten. Die Abtrennung der höheren Kohlenwasserstoffe ist ebenso ein wichtiger Wirtschaftsfaktor, zumal diese Anwendung als Ausgangsstoffe für die Petrochemie finden. Das Kohlenwasserstoffkondensat (*engl.: Natural Gas Liquids, NGL oder „Y-grade“*) besteht in der Regel aus Erdgaskondensat (*engl.: natural gasoline, C<sub>5+</sub>-Kohlenwasserstofffraktionen*) und gegenüber Methan schwereren C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktionen.<sup>[15]</sup> Als Produkt der NGL-Fraktionierung kann zudem auch das Gemisch aus C<sub>3</sub>-und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen (*engl.: Liquefied Petroleum Gas, LPG*) gewonnen werden.

Je nach Einsatzbedingungen können prinzipiell verschiedene Methoden zur Abscheidung der sauren Verbindungen benutzt werden – Absorption (Bindung an eine Flüssigkeit), Adsorption (Bindung an einen Feststoff), kältetechnische Verfahren und Membranverfahren.<sup>[15]</sup> Die Absorptionsverfahren sind im Bereich der Entfeuchtung und Sauerogasbehandlung effektiver, während für die Entfernung von Kohlenwasserstoffen vorwiegend Tieftemperaturverfahren eingesetzt werden. In den nachfolgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Aufbereitungsverfahren sowie erforderliche Begriffe kurz dargestellt.

### 2.1.1 Absorptionsverfahren

Die Absorption zählt zu den wichtigsten Grundoperationen zur Erdgasaufbereitung, insbesondere zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelkomponenten. Bei diesem Verfahren wird der zu reinigende Gasstrom in einem Absorber in intensiven Kontakt mit einer Flüssigkeit (Wasch-, Lösungsmittel genannt) gebracht. Die Flüssigkeit stellt die absorbierende Phase (Absorbens) dar und wird so ausgewählt, dass sie Affinität für eine der Komponenten aus der Gasphase aufweist. Die abzutrennende Komponente (Absorptiv) löst sich dadurch bevorzugt im Absorptionsmittel (d.h. wird absorbiert) und reichert sich somit von dem Gasstrom ab. Die restliche Gasphase, die sich gar nicht oder nur gering im Waschmittel löst, wird Inert- oder Trägergasstrom genannt. Das Absorptiv wird entweder durch chemische Reaktion (chemische Absorption) oder aufgrund von Van-der-Waals-Bindungen (physikalische Absorption) im Lösungsmittel aufgenommen. Sowohl physikalische als auch chemische Bindungskräfte kommen



bei der sogenannten Hybridwäsche vor. Um eine Wiederverwendung des Waschmittels zu gewährleisten, wird in der Regel nach der Absorptionsstufe eine Desorptionsstufe zur Regenerierung des Waschmittels nachgeschaltet. Dabei werden normalerweise drei Methoden verwendet – Entspannungs-Desorption, Strippen und Heißregenerierung.<sup>[16]</sup> Die Reinheitsanforderungen bei den unterschiedlichen Trennungsproblemen sind maßgebend für die Auswahl des Waschmittels.

Ein chemisch bindendes Waschmittel kommt dann zum Einsatz, wenn die abzuwaschende Komponente mit relativ geringem Partialdruck vorliegt und hohe Reinheitsgrade verlangt werden.<sup>[16, 17]</sup> Die Vor- und Nachteile dieser Methode sind nachfolgend zusammengefasst<sup>[15]</sup>:

+ Minimale Absorption von Kohlenwasserstoffen	– Hoher Energiebedarf für die Regenerierung des Waschmittels
+ Hohe Abreinigung von CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> S (ppm Level)	– Geringe Löslichkeit von Mercaptanen im Waschmittel
+ Hohe Beladbarkeit, relativ unempfindlich vom Partialdruck von CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> S	– Nicht selektiv zwischen CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> S

Die meist verwendeten chemischen Waschmittel zur Entschwefelung und Entfernung von CO<sub>2</sub> sind Amine.<sup>[15, 17]</sup> Bei der Anwendung von *Aminen* erfolgt die Abscheidung von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> in zwei Schritten – 1) das Gas löst sich im Waschmittel (physikalische Absorption); 2) das gelöste Gas reagiert mit dem basischen Amin.<sup>[15]</sup> Die Bindung in der Flüssigphase wird von der Reaktivität der gelösten Spezies gesteuert. Hoher Druck und niedrige Temperatur begünstigen die Aufnahme des Absorptivs. Hohe Temperatur und niedriger Druck erlauben hingegen die Regenerierung des Waschmittels. Das Amin wird dabei in wässrige Lösungen in Konzentrationen zwischen 10 und 65 Gew. % verwendet.<sup>[15]</sup> In Abhängigkeit der ausgetauschten H-Atome des Ammoniaks (NH<sub>3</sub>) mit einer Alkanolgruppe unterscheidet man: (i) primäre Amine – z.B. Monoethanolamin (MEA), Diglycolamin (DGA); (ii) sekundäre Amine – z.B. Diethanolamin (DEA), Diisopropanolamin (DIPA); (iii) tertiäre Amine – z.B. Triethanolamin (TEA), Methyldiethanolamin (MDEA).

Die physikalisch lösenden Waschmittel sind dagegen bevorzugt, wenn die abzutrennende Komponente bei hohem Partialdruck vorliegt und großes Gasvolumen aufbereitet werden muss. Die Vor- und Nachteile dieser Methode sind nachfolgend zusammengefasst<sup>[15]</sup>:

+ Geringer Energiebedarf für die Regenerierung des Lösungsmittels	– Sehr empfindlich gegenüber Partialdruck des Gases
+ Weist Selektivität zwischen H <sub>2</sub> S und CO <sub>2</sub> auf	– Erfüllt schwer die Anforderungen zur H <sub>2</sub> S Abtrennung

Die vier wichtigsten physikalischen Absorptionsprozesse für die Entfernung von CO<sub>2</sub> sind Fluor Solvent®, Selexol®, Purisol® und Rectisol®.<sup>[17]</sup> Dabei wurden Propylencarbonat, Dimethylether von Polyethylenglycol, N-Methyl-2-pyrrolidon oder Methanol als Lösungsmittel eingesetzt.

Neben den chemischen und physikalischen Absorptionsmitteln kommen oft auch gemischte Verfahren (sog. Hybridabsorptionsverfahren) zum Einsatz für die Entfernung von Sauerstoffkomponenten. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das physikalische Waschmittel den größten Teil der abzuwaschenden Komponente bindet, während das chemische Waschmittel eine Feinreinigung erzeugt.<sup>[16, 17]</sup> *Sulfinol*®, lizenziert von Shell Oil Company in USA und von Shell International Petroleum Maatschappij in den Niederlanden wird derzeit am häufigsten in der Aufbereitung von Erdgas, Synthesegas und Raffineriegas verwendet.<sup>[15, 17, 18]</sup> Der Prozess verwendet eine Kombination aus Wasser, dem physikalischen Lösungsmittel namens Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) und einem Amin, entweder DIPA (auch Sulfinol-D) oder MDEA (auch Sulfinol-M). Weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Fähigkeit, gleichzeitig auch andere Gasverunreinigungen, wie Carbonylsulfid und Mercaptane abzutrennen.

Preisbestimmende Faktoren bei den Absorptionsverfahren sind jedoch die Zirkulationsrate des Waschmittels und die Energieanforderungen für die Regenerierung des Waschmittels.<sup>[15]</sup> Besonders wirtschaftlich sind die Absorptionsanlagen, wenn das zu reinigende Gas bereits bei hohem Druck zur Verfügung steht.<sup>[19]</sup> Die Größendimensionen der Absorptionsanlage sind von dem Volumen des aufzubereitenden Gases relativ unabhängig. Entscheidend dabei ist die zu absorbierenden Gasmenge, so dass die Aufbereitung von Erdgasströmen mit 10 – 20 % CO<sub>2</sub> größere Mengen an Absorptionsmittel und eine sehr hohe Absorptionskolonne verlangt, was diesen Prozess unwirtschaftlich macht.<sup>[20]</sup> Alternative Methoden zur Entfernung von sauren Verbindungen werden in Kapitel 2.1.2 und in Kapitel 2.1.3 diskutiert.

Um die vorgeschriebene Gasqualität einzuhalten, muss der im Erdgas gelöste Wasserdampf entzogen werden. Die Erdgastrocknung erfolgt ähnlich dem Prinzip der Gaswäsche zur Entfernung von sauren Komponenten. Für diesen Zweck wird das feuchte Erdgas in einer

Kolonne im Gegenstrom mit einer Glykollösung in Kontakt (Glykolwäsche) gebracht, so dass der Wasseranteil durch selektive physikalische Absorption bis auf wenige ppmv gesenkt werden kann. Triethylenglykol (TEG) ist in der Regel das technisch meist eingesetzte Trocknungsmittel, da sich dieses mit hoher chemischer Beständigkeit, hoher Wasseraufnahme, geringen Investitionskosten, geringen Verdampfungsverlusten und relativ einfacher Regeneration auszeichnet.<sup>[21]</sup> Weitere gängige Glykole sind Monoethylenglykol, Diethylenglykol und Tetraethylenglykol.<sup>[15]</sup> Das mit Wasser beladene Glykol wird normalerweise thermisch regeneriert und in den Absorber zurückgeführt. Der DRIZO<sup>®</sup> Prozess bietet eine Verbesserung der Glykolreinheit und konsequenterweise eine Senkung der erforderlichen Glykoldurchflussrate und die Reduzierung der BTEX-Emissionen (Benzen, Toluol, Ethylbenzen und Xylene Isomere) im Regenerierungsschritt.<sup>[22]</sup>

Die Leichtölwäsche (engl.: *lean oil absorption*) stellt den ältesten und am wenigsten effizienten Absorptionsprozess für die Rückgewinnung von C<sub>3</sub>- bis C<sub>7+</sub>-Kohlenwasserstoffen (NGLs) dar.<sup>[23, 24]</sup> Bei diesem komplexen und energieintensiven Verfahren wird das Roherdgas in einem Absorber mit Waschöl (engl.: *lean oil*) gewaschen, indem aufgrund der Affinität des Waschöls zu den höheren Kohlenwasserstoffen, diese physikalisch im Absorbens gebunden werden. Das gereinigte Gas verlässt die Kolonne als Kopfprodukt, während das mit Kohlenwasserstoffen beladene Öl (engl.: *rich oil*) von unten abgeführt und entspannt wird, um absorbiertes Methan freizusetzen. Danach wird das Waschöl zu einem Deethanizer geführt, wodurch die leichteren Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden. Schließlich werden die NGLs aus dem Waschöl bei hohen Temperaturen abgeschieden und das Waschöl wird erneut der Absorptionskolonne zugeführt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die ineffiziente Entfernung von Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) und Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Um die Effizienz des Prozesses zu verbessern, wird typischerweise das Zulaufgas und das Waschöl abgekühlt. Somit können immerhin 97 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und 50 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> abgetrennt werden.<sup>[15]</sup>

Zur gleichzeitigen Kohlenwasserstoff-Taupunkteinstellung und Entfeuchtung konnte ein innovatives Absorptionsverfahren entwickelt werden, welches die Ölwäsche und Glykolwäsche in einer Anlage miteinander kombiniert, da die beiden Prozesse bei ähnlichen Bedingungen betrieben werden.<sup>[25]</sup>

### 2.1.2 Adsorptionsverfahren

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung bzw. Bindung bestimmter Komponenten an der Oberfläche einer festen Phase. Die abzutrennende Komponente bezeichnet man als Adsorptiv und die feste Phase, die diese Komponente aufnimmt, als Adsorbens. Hierbei unterscheidet man ähnlich der Absorption zwischen physikalischer und chemischer Bindung. Die physikalische Adsorption ist bei den industriellen Trennungsvorgängen von entscheidender Bedeutung. Die Prinzipien des Adsorptionsverfahrens zur Gastrocknung und der Entfernung von Verunreinigungen im Gasstrom sind in der Regel ähnlich. Das Gas wird einem Festbett-Adsorber zugeführt, wobei der Wasserdampf bzw. die Verunreinigungen am Adsorbens adsorbieren, so dass gereinigtes Gas den Adsorber verlässt. Schließlich wird das mit Adsorpt beladenen Adsorbens bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken regeneriert.<sup>[15, 17]</sup> Basierend auf Regenerationsverfahren werden in der Industrie die Druckwechseladsorption (*engl.: pressure swing adsorption, PSA*) und die Temperaturwechseladsorption (*engl.: thermal swing adsorption, TSA*) häufig verwendet.<sup>[26]</sup> Die PSA-Prozesse gehören zu dem Stand der Technik sowohl bei Reinigungsprozessen (Entfernung von unerwünschten Komponenten aus einem Gemisch), als auch bei Trennvorgängen (Trennung eines Gemisches in zwei oder mehrere Ströme) im Bereich der Erdgasaufbereitung, wie im Review von Tagliabue et al.<sup>[27]</sup> diskutiert.

Entscheidende Eigenschaften bei der Auswahl des Adsorbens für die Erdgasentfeuchtung sind neben der hohen Affinität zu der abzutrennenden Komponente, ausreichende mechanische und thermische Stabilität, chemische Beständigkeit, hohe Adsorptionskapazität, sowie hohe Stoffübertragungsraten.<sup>[28]</sup> Silikagel ( $\text{SiO}_2$ ), aktviertes Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) und Molekularsiebe gehören zu den industriell meist benutzten Adsorbentien für die Gastrocknung, wobei Aluminiumoxid das kostengünstige Material darunter ist.<sup>[15]</sup>

Zu den kommerziellen Adsorbentien für die Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus Gasströmen zählen Zeolithe, Aktivkohlen und Molekularsiebe.<sup>[29]</sup> Die PSA-Prozesse für die Entfernung von  $\text{CO}_2$  stellen eine wirtschaftliche Alternative der Absorptionsverfahren für die Aufbereitung von kleineren Erdgasmengen aufgrund der geringeren Betriebskosten dar.<sup>[30]</sup> In diesem Zusammenhang wird die Anwendbarkeit von Zeolith 13X für Vakuumdruckwechseladsorptionsverfahren<sup>[31, 32]</sup> sowie für PSA-Prozesse<sup>[33, 34]</sup> in der Literatur demonstriert. Für die Trennung von ternären Gemischen ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ ) wurde das Petryuk PSA-Verfahren<sup>[35, 36]</sup>

vorgeschlagen, welches drei Arten von Adsorbentien – Aktivkohlen, Zeolith 13X und Kohlenstoffmolekularsiebe kombiniert.

Festbett-Adsorptionsprozesse werden für die Rückgewinnung von NGLs dann verwendet, wenn nur geringen Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen vorhanden sind, oder bei der Konditionierung von Heizgas.<sup>[23]</sup> Silikagel (siehe z.B. BASF Sorbead<sup>TM</sup> oil-drop silica gel<sup>[37]</sup>) oder Aktivkohle kommen als Adsorbentien zum Einsatz. Solche Prozesse finden vor allem Anwendung bei der Kohlenwasserstoff-Taupunkteinstellung in dezentralen Anlagen. In Silikagel-Adsorptionsanlagen, wie z.B. bei dem von Shell Global Solutions entwickelten SORDECO<sup>®</sup> Prozess, können sowohl der Wasser- als auch der Kohlenwasserstoff-Taupunkt gleichzeitig reduziert werden, wobei das gesättigte Adsorbens mit heißem Stripgas regeneriert wird.<sup>[38]</sup>

### 2.1.3 Tieftemperaturverfahren

Die Trennung von Gasen mittels Kondensation und Destillation bei niedrigen Temperaturen hat seit der Errichtung der ersten Anlagen zur Luftverflüssigung und anschließender Trennung der Luft in Einzelbestandteile von Carl von Linde<sup>[39]</sup> auf dem Gebiet der Gasprozesstechnik eine breite Anwendung gefunden.

Das kommerzielle Ryan-Holmes Verfahren ermöglicht die gleichzeitige Abtrennung von enthaltenem CO<sub>2</sub> und flüssigen Kohlenwasserstoffen aus bereits entfeuchtetem Erdgas mit höheren CO<sub>2</sub> Konzentration.<sup>[17]</sup> Das Zufuhrgas wird zunächst tief abgekühlt und nachfolgend in vier aufeinanderfolgenden Stufen destilliert, was den Prozess technisch und energetisch aufwendig macht. Andere kältetechnische Konzepte mit verbesserter Wirtschaftlichkeit, darunter Controlled Freeze Zone<sup>TM</sup> <sup>[40]</sup> und CreyCell<sup>®</sup> <sup>[41]</sup> wurden entwickelt und in den letzten Jahren in Pilotanlagen getestet.

Die C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe aus Erdgas werden hauptsächlich gewonnen, indem das Erdgas abgekühlt wird, so dass die NGLs auskondensieren. In einem weiteren Destillationsprozess werden die gewonnenen Kohlenwasserstoffe weiter separiert. Die Kühlung des Gases für die Rückgewinnung von höheren Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoff-Taupunkteinstellung kann über verschiedene Verfahren realisiert werden – Selbstkühlung bzw. Entspannung (*engl.: self-refrigeration*), mechanische/externe Kühlung (Fremdkühlung) (*engl.: mechanical refrigeration*) und kryogene Kühlung (*engl.: cryogenic refrigeration*).<sup>[15]</sup>

Liegt jedoch ein ausreichender Eingangsdruck des Roherdgases vor, so dass eine nötige Druckdifferenz bereitsteht, kann die Kühlung des Gases auf bis  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Auskondensation der höheren Kohlenwasserstoffe bei isenthalpischer Entspannung des Gases durch den Joule-Thomson-Effekt realisiert werden (*engl.: self-refrigeration process*).<sup>[17, 23]</sup> Dieser Prozess wird noch als Low-Temperature-Separation bezeichnet. Um die Hydratbildung als Folge des vorhandenen Wassers im Roherdgas zu vermeiden, muss das Gas entweder mittels TEG-Dehydrierung entfeuchtet werden, oder Glykol muss im Zufuhrgas eingespritzt werden. Die Joule-Thomson Anlagen sind zur Kohlenwasserstoff-Taupunkteinstellen am häufigsten verwendet, da diese relativ einfache Bedienung und Wartung, geringe Investitionskosten und eine Prozessführung im breiten Bereich bezüglich Flussraten und Feedzusammensetzung bieten. Nachteilig ist jedoch die Notwendigkeit der Gasverdichtung vor dem Einspeisen.

Ist keine ausreichende Druckdifferenz vorhanden, wird eine externe Kühlung benötigt. Die externe Gaskühlung, bei der in der Regel Propan als Kältemedium in einem Dampfkomppressionskreis benutzt wird, ist das einfachste und direkteste Verfahren zur NGL-Rückgewinnung.<sup>[23]</sup> Die Anwendung dieser Methode eignet sich besonders gut, wenn beträchtliche Menge an Kondensat erwartet wird. Zudem kann man mit diesem Verfahren bis zu 90 % LPG gewinnen. Ethylenglykol wird normalerweise in die erste Kühlstufe, also in den Wärmeaustauscher eingebracht, um Hydratbildung zu verhindern. Die Entfernung eines Großteils von Propan und Butan ist gelegentlich erforderlich, um die Brennwert-Anforderungen mancher Märkte zu erfüllen.<sup>[23]</sup> Wenn jedoch eine hohe Rückgewinnung von Propan und Ethan aus dem Roherdgas erwünscht ist, sind niedrigere Temperaturen erforderlich, so dass zu diesem Zweck eine Kombination aus Propan Kühlung und Joule-Thomson Entspannung oder eine Kaskaden-Kühlung mit Ethan und Propan als Kältemittel verwendet wird. Dennoch wird die Kaskaden-Kühlung industriell nur selten aufgrund der hohen Investitionskosten und aufwendiger Bedienung eingesetzt.

Bei der kryogenen Kühlung wird die Propan-Kühlung (*engl.: propane chiller*) bzw. das Joule-Thomson Ventil (Drosselventil) durch eine Expansionsturbine ersetzt, so dass hier tiefere Temperaturen im Gegensatz zu dem Entspannungsverfahren realisiert werden können. Technisch gesehen ist die kryogene Kühlung die fortgeschrittenste Methode zur NGL-Rückgewinnung, zumal eine komplette Gewinnung von Propan und höheren Kohlenwasserstoffen und 50 % bis 90 % Ethan erreicht werden kann.<sup>[23]</sup>

Die von Institut Francais du Petrole entwickelte kryogene Technologie IFPEXOL stellt eine interessante Möglichkeit zur gleichzeitigen Gastrocknung, Kohlenwasserstoff-Taupunkteinstellung (IFPEX-1) und Entfernung von Sauergas (IFPEX-2) durch die Anwendung von Methanol dar.<sup>[42]</sup>

Eine energiearme Alternative der konventionellen Techniken zur Aufarbeitung von Erdgas bzw. zur Trennung von Gasgemischen bietet der Einsatz von Membranen.<sup>[13, 20, 43-47]</sup>

## **2.2 Membrantechnologie für die Gastrennung**

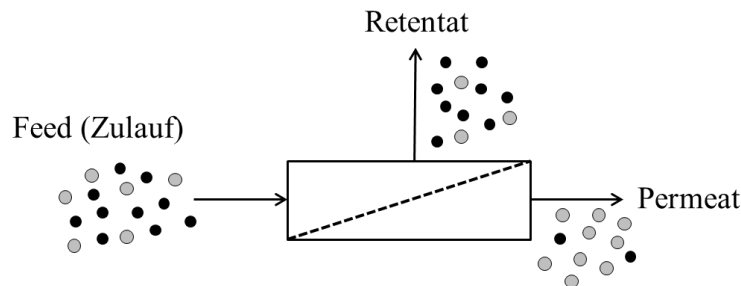
Bevor auf die Erdgasaufbereitung mittels der Membrantechnologie eingegangen wird, sollen jedoch zuerst die Grundlagen einer membranbasierten Trennung vorgestellt werden.

### **2.2.1 Allgemeine Grundlagen**

Nach der IUPAC-Definition versteht man unter einer Membran eine selektive Struktur mit seitlichen Abmessungen viel größer als ihre Dicke, wodurch der Stofftransport als Resultat verschiedener Triebkräfte stattfindet.<sup>[48]</sup> Weiterhin kann eine Membran als selektive Barriere zwischen zwei Phasen definiert werden, wobei die Membran für eine der Komponenten permeabel und für die andere undurchlässig ist.<sup>[49]</sup> Die Membranen können zum Trennen von gas-, dampfförmigen oder flüssigen Mehrstoffgemischen eingesetzt werden. Für die unterschiedlichen Trennoperationen steht eine Vielzahl von Membranen zur Verfügung, die nach ihren Werkstoffen in organische (Polymer-) und anorganische (Glas-, Keramik-, Kohlenstoff-, Metall-, Zeolith- usw.) Membranen unterteilt werden können.<sup>[50, 51]</sup> Nach ihrer Struktureigenschaften werden die Membranen in porös und nichtporös (dicht) eingeteilt. Gemäß IUPAC-Richtlinien lassen sich die porösen Materialien anhand des Porendurchmessers in mikro- ( $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ ), meso- ( $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$ ) und makroporös ( $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$ ) unterteilen.<sup>[52]</sup> Von zentraler Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind die mikroporösen, anorganischen Zeolithmembranen, deren Porenabmessungen im Bereich der Moleküldurchmesser der abzutrennenden Komponenten liegen. Diese Membranen sind asymmetrisch aufgebaut, d.h. eine dünne, selektive Zeolithschicht ist auf einem makro- oder mesoporösen Träger aufgebracht, welcher der Membran mechanische Stabilität verleiht. Die Polymermembranen sind in der Regel nicht porös. In Abhängigkeit der Glastemperatur, unterscheidet man zwischen glasartigen und gummiartigen Polymeren. Im Gegensatz zu den glasartigen Polymeren ist für die gummiartigen

Vertreter eine hohe Kettenbeweglichkeit und eine freie Rotation entlang der Hauptkette charakteristisch, welche für einen größeren Anteil an freiem Volumen sorgt.<sup>[49]</sup> Weiterhin wurden Polymere entwickelt, die sich wie ein mikroporöses Material verhalten.<sup>[53-55]</sup> Die sogenannten Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, weisen untereinander verbundene Poren mit  $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$  und großen zugänglichen Oberflächen auf, so dass ein ähnliches Trennverhalten wie bei mikroporösen anorganischen Membranen beobachtet wird.

In Abbildung 2-2 ist der Aufbau eines Membranmoduls schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-2:** Schematische Darstellung eines Membranmoduls

Das zu reinigende Zulaufgemisch (Feed, Zulauf) wird durch die eingesetzte Membran „sortiert“ und in zwei Produktströme, dem Retentat und dem Permeat, aufgeteilt. Die von der Membran zurückgehaltene Komponente (Retentat) verlässt das Modul mit einem Druck nahezu identisch wie auf der Feedseite. Die durch die Membran permeierende Komponente (Permeat) verlässt hingegen das Modul mit einem stark reduzierten (Partial-)Druck. Sowohl das Permeat als auch das Retentat können als gewünschtes Produkt anfallen. Partialdruck- bzw. Konzentrationsgradienten stellen die Triebkräfte dar, die die Permeation der Komponenten durch die Membran ermöglichen. Melin und Rautenbach<sup>[50]</sup> fassen diese als Sonderfälle des chemischen Potentials  $\mu$  auf. Dieses wird thermodynamisch als die universelle Triebkraft betrachtet. Für die permeierende Komponente  $i$  gilt die nachfolgende Gleichung (2-1):<sup>[15]</sup>

$$\mu_{i, \text{Feed}} > \mu_{i, \text{Perm.}} \quad (2-1)$$

Für Gassysteme ist das chemische Potential der Fugazität  $f$  proportional, so dass Gleichung (2-1) zu Gleichung (2-2) umgeformt werden kann.

$$f_{i, \text{Feed}} > f_{i, \text{Perm.}} \quad (2-2)$$

Wird ideales Gasverhalten für die permeierende Komponente angenommen, so resultiert Gleichung (2-3). Dabei ist  $n_i$  der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  auf der Feed- bzw. Permeatseite und  $p_i$  der Partialdruck der Komponente  $i$  auf der Feed- bzw. Permeatseite.



$$n_{i,Feed} \cdot p_{i,Feed} > n_{i,Perm.} \cdot p_{i,Perm.} \quad (2-3)$$

Somit ergibt sich, dass die maximale Trennung, die mit einer Membran erreicht werden kann, nie das Druckverhältnis  $\left\{ \frac{p_{Feed}}{p_{Perm.}} \right\}$  überschreiten wird.<sup>[15, 43]</sup> Hierbei ist der Druck auf der Feed- bzw. Permeatseite durch  $p_{Feed}$  bzw.  $p_{Perm.}$  angegeben.

$$\left\{ \frac{n_{i,Perm.}}{n_{i,Feed}} \right\} \leq \left\{ \frac{p_{Feed}}{p_{Perm.}} \right\} \quad (2-4)$$

In der Literatur sind verschiedene Mechanismen für den Gastransport durch eine Membran vorgeschlagen.<sup>[56-58]</sup> Laut Melin und Rautenbach<sup>[50]</sup> ist die Gaspermeation von den Eigenschaften der Membran stark abhängig. Demzufolge unterscheidet man einerseits in Stofftransport durch porenfreie (dichte) Membranen bei denen sich die permeierende Substanz im Membranmaterial löst und andererseits Stofftransport durch die poröse Membranen bei denen die Substanz permeieren kann, ohne sich im umgebenden Membranmaterial zu lösen. Die für Gastrennoperationen eingesetzten Polymermembranen sind in der Regel porenfrei und können als Flach- oder Hohlfadenmembranen angefertigt werden.<sup>[59]</sup> Laut Baker et al.<sup>[12]</sup> sind ungefähr 80 % der Membranen für industrielle Gastrennung als Hohlfadenmembranmodule gestaltet. Die Transporteigenschaften der Polymermaterialien bestimmen in der Regel die Permeabilität und Selektivität der Membran. Die Permeabilität ( $P_i$ ) in  $[\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$  ist dabei ein Maß für die Produktivität der Membran und die Selektivität für ihre Trennleistung. Die Gaspermeation lässt sich durch den in Gleichung (2-5) angegebenen Lösungs-Diffusions-Mechanismus<sup>[60-62]</sup> beschreiben:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (2-5)$$

Dabei stellt  $D_i$  den Diffusionskoeffizienten in  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  und  $S_i$  den Löslichkeitskoeffizienten der Komponente  $i$  in  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}]$  dar. Der Lösungs-Diffusions-Mechanismus besteht normalerweise aus 3 Schritten.<sup>[63]</sup> Die Moleküle lösen sich zunächst im Membranmaterial auf der Überdruckseite, diffundieren infolge der anliegenden Triebkraft durch das Membranmedium, um schließlich auf der Niederdruckseite zu desorbieren. Die glasartigen Polymere weisen Mobilitätsselektivität bzw. Diffusionsselektivität (das kleinere Molekül diffundiert schneller) auf und sind für viele Gastrennoperationen aufgrund der hohen Selektivität bevorzugt.<sup>[64]</sup> Bei den gummiartigen Polymeren überwiegt die Löslichkeitsselektivität und resultiert somit in hoher Permeabilität. Für die dichten Membranen ist in der Regel gute Selektivität bei geringer

Durchlässigkeit charakteristisch, während sich die porösen Membranen durch eine hohe Durchlässigkeit jedoch bei geringer Selektivität auszeichnen.

Der Transport durch eine poröse Membran kann vom Porendurchmesser oder von der Porengeometrie, von den Prozessbedingungen wie Druck oder Temperatur und von den beteiligten Komponenten abhängig sein. Die Gaspermeation durch eine meso- oder makroporöse Membran ist generell durch viskosen (Poiseuille) Fluss oder molekularer/freier Diffusion gesteuert.<sup>[65, 66]</sup> Wenn die elektrostatischen Molekül-Molekül Kollisionen stärker als die Molekül-Wand Kollisionen sind, d.h. die mittlere Porenabmessung wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge der zu permeierenden Moleküle  $\lambda$  in [m] ist, erfolgt der Transport durch molekulare Diffusion. Bei einem Druckgradienten über die Membran ist der viskose Fluss größer als der Transport mittels molekularer Diffusion.

Die Knudsen-Diffusion ist vornehmlich für den Transport in Meso- und weiten Mikroporen charakteristisch oder dann, wenn  $\lambda$  größer als der Porendurchmesser ist. Die Moleküle werden aufgrund ihrer thermischen Beweglichkeit transportiert, da die Molekül-Porenwand Wechselwirkungen in der Gasphase denen der Molekül-Molekül-Kollisionen überwiegen. Der Knudsen-Transport bei einem Konzentrationsgefälle wird als Knudsen-Diffusion bezeichnet, während bei einem Druckunterschied von Knudsen-Fluss gesprochen wird.<sup>[67]</sup> Bei der molekularen Diffusion und dem viskosen Fluss erfolgt in der Regel keine selektive Abtrennung. Die Knudsen-Diffusion kann hingegen für die Gastrennung günstig sein, wenn sich die zu trennenden Komponenten stark in ihrem Molekülgewicht unterscheiden.<sup>[57]</sup> Eine vollständige Abtrennung der Komponenten kann jedoch nicht zustande kommen, da die erzielbare Knudsen-Selektivität (KS) durch die Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Molmassen der beiden Komponenten i und j in  $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$  mit  $KS = \sqrt{M_j/M_i}$  limitiert ist.<sup>[68]</sup>

Die Oberflächendiffusion und die Kapillarkondensation kommen in engen Meso- und Mikroporen bei starken Wechselwirkungen zwischen Molekülen und der Membranoberfläche vor. Die Oberflächendiffusion findet dann statt, wenn eine der Gaskomponente selektiv auf der Membranoberfläche adsorbiert wird und sich entlang der Pore über einen Sprungmechanismus von einer Adsorptionsstelle (*engl.: hopping*) zu einer anderen bewegt.<sup>[69]</sup> Bei sehr starken Wechselwirkungen mit der Membranoberfläche und bei geringen Temperaturen kann eine der Komponenten in den Poren kondensieren und somit die Poren für die anderen Komponenten vollständig blockieren und deren Transport verhindern. Der dominierende Stofftransport-

mechanismus bei engen mikroporösen Membranen beruht auf dem größenselektiven Siebeffekt. Dabei lässt die Membran nur die Moleküle mit Durchmesser kleiner als die Porenabmessungen permeieren. Mit diesem für die Zeolith- bzw. Kohlenstoffmembranen typischen Transportmechanismus können sehr hohe Selektivitäten bei moderaten Permeatflüssen erreicht werden.<sup>[70]</sup> Enthält jedoch die mikroporöse Membran Defektstellen bzw. Risse, dann werden die Trenn- und Permeationseigenschaften dieser Membran sowohl von mikroporösen als auch von makro- bzw. mesoporösen Transportmechanismen bestimmt. Weiterhin ist der Effekt der molekularen Diffusion und des viskosen Flusses auf den Widerstand für Gaspermeation durch den makroporösen Träger zu berücksichtigen.

### **2.2.2 Anwendung der Membrantechnik für die Erdgasaufbereitung**

Die Membrantechnik zeichnet sich durch Energie- und Kosteneffizienz, einfache Bedienung, Prozessflexibilität und Platzeffizienz, sowie Umweltfreundlichkeit aus und erweist sich somit gegenüber den klassischen Verfahren als vorteilhaft.<sup>[17]</sup> Bei der Membrantechnologie entfällt außerdem der Bedarf an zusätzlichen Trennhilfsstoffen, sowie deren Regenerierung.<sup>[46]</sup> Der von Natur aus zugehörige Gasdruck von Erdgas kann weiterhin als Triebkraft für die Permeation der Gase bzw. der Dämpfe benutzt werden.<sup>[13, 46]</sup> Dennoch, muss die eingesetzte Membran eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um eine effektive Prozessführung zu gewährleisten.<sup>[13, 46, 71]</sup> Dazu gehören Membranstabilität, sowie hohe Selektivität und Permeabilität. Um jedoch die Konkurrenzfähigkeit einer Membran gegenüber den herkömmlichen Verfahren zu bewahren, soll diese an erster Stelle eine hohe Selektivität aufweisen, um einen mehrstufigen Prozess zu vermeiden.<sup>[50]</sup> Resultiert hingegen während der vorgenommenen Trennung ein kleiner Permeatfluss, kann dieser durch Vergrößerung der Membranfläche kompensiert werden.

Aufgrund der Vielzahl an Membranmaterialien bietet die Membrantechnologie Anwendungsmöglichkeiten in vielen technisch und wirtschaftlich relevanten Prozessen der chemischen Industrie, die entsprechend der Triebkraft wie folgt klassifiziert werden können:<sup>[56]</sup>

(i) druckgetriebene Verfahren (Umkehrosmose, Nano-, Mikro-, und Ultrafiltration); (ii) partialdruckgetriebene Prozesse (Gastrennung, Dampfpermeation, Pervaporation); (iii) vom Konzentrationsgradienten getriebene Verfahren (Dialyse, Membranextraktion); (iv) temperaturgetriebene Verfahren (Membrandestillation); (v) vom elektrischen Potential getriebene

Verfahren (Membranelektrolyse und Elektrodialyse). Vor kurzem haben Baker et al.<sup>[72]</sup> die Barriere der künftigen Entwicklung von Membranmaterialien, mögliche Lösungen, sowie weitere vielversprechende Anwendungen diskutiert. Nachfolgend wird nur auf Membrantechnologien für Gastrennung bzw. für Aufbereitung von Erdgas näher eingegangen.

Je nach Trennproblem können sowohl organische (Polymere) als auch anorganische Materialien für die Membrananfertigung verwendet werden, wobei die beiden Typen sowohl Nachteile als auch Vorteile aufweisen. Die Membranen auf Polymerbasis haben allerdings eine breitere industrielle Anwendung aufgrund der fest etablierten Synthesen und der geringeren Herstellungskosten gefunden.<sup>[73]</sup> Für die Trennung von Gasen mit Polymermembranen haben Robeson et al.<sup>[74]</sup> jedoch eine obere Grenze (*engl.: upper bound*) definiert. Diese Grenze ist mittels einer doppelt logarithmischen Auftragung des Trennfaktors als Funktion der Permeabilität dargestellt. Ein Trade-off zwischen Trennfaktor und Permeabilität wurde definiert, welcher besagt, dass eine ausgezeichnete Trennung und hohe Permeabilität bei einer einstufigen Membrantrennung gleichzeitig nicht erreicht werden können.

Die Membrantechnologie auf der Basis von Polymermembranen stehen im direkten Wettbewerb mit den klassischen Verfahren zur Abtrennung von CO<sub>2</sub>, nämlich der Aminwäsche.<sup>[20]</sup> Im Gegensatz zu der Aminwäsche, welche die Methode der Wahl bei relativ niedrigen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ist, sind Membrananlagen bei hohen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen und Gasfeldern mit geringeren Flüssen bevorzugt. Weiterhin ist der Einsatz von Membranverfahren insbesondere bei kleineren Anlagenkapazitäten oder bei offshore-Anlagen aufgrund ihrer Wirtschaftlichkeit gegenüber den konventionellen Absorptionsverfahren gefragt.<sup>[75]</sup> Eine industrielle Anwendung für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Erdgas haben hauptsächlich Celluloseacetat-basierte (Cynara<sup>®</sup> und UOP Separex<sup>®</sup>) Membranmodule gefunden.<sup>[11]</sup> Die hohe Löslichkeit von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S bewirkt jedoch die Quellung bzw. die Plastifizierung der Celluloseacetat-Membran, so dass sich die Beweglichkeit der Polymerketten und dadurch die Permeationseigenschaften der Membran negativ verändern. Polyimide, die höhere thermische und chemische Stabilität kombiniert mit hoher CO<sub>2</sub>-Selektivität bzw. Permeabilität aufweisen, sind weitere sehr wirkungsvolle Membran.<sup>[76]</sup> In der Literatur sind auch andere Polymere mit vielversprechenden Eigenschaften für die Entfernung von sauren Gasen aus Erdgas und Techniken zur Verbesserung der Polymermembranleistung diskutiert worden.<sup>[77-80]</sup> Ein Hybridverfahren, bestehend aus einem Membransystemen zur Grobentfernung von CO<sub>2</sub> und einer Aminwäsche zur Feinreinigung, bietet

eine kostengünstige Alternative der eigenständigen Membran- und Aminwäscheanlagen, gerade bei bis zu 1 Mol-%  $\text{H}_2\text{S}$  enthaltenden Gasströmen.<sup>[81]</sup>

Das relativ kostengünstige Absorptionsverfahren (Glykolwäsche) ist die Methode der Wahl bei der Erdgastrocknung. Um mit einem Membranverfahren wettbewerbsfähig gegenüber diesem kommerziellen Verfahren zu bleiben, muss der Methanverlust während der Permeation minimiert werden, zumal schon nur 1 % Methan-Verlust den Membranprozess unwirtschaftlich macht.<sup>[12, 20]</sup> Wie von Scholes et al.<sup>[11]</sup> angegeben, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Membrantechnologie einen großen Marktanteil in der Erdgasentfeuchtung erreichen wird. Bei der Membrantechnologie entstehen jedoch bemerkenswerterweise keine BTEX-Emissionen während des Entfeuchtungsprozesses, was allerdings ein großer Vorteil ist.<sup>[15]</sup>

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 diskutiert, ist die Tieftemperaturmethode zur Rückgewinnung von NGLs sehr energieintensiv, so dass es ein großes Interesse an alternativen Techniken wie der Membrantechnologie besteht. Eine praktische Anwendung im diesem Bereich haben gegenwärtig nur die Membranen auf Basis von dem gummiartigen Polydimethylsiloxan (PDMS) gefunden - allerdings mit geringen  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$  Selektivitäten zwischen 3-5 und  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$  Selektivitäten zwischen 5-10.<sup>[20, 82]</sup> PDMS-Membranen auf mikroporösen Trägern (VaporSep®) und PDMS-Membranschichten auf Polyacrylnitril-Trägern wurden von MTR und GKSS kommerzialisiert.<sup>[11]</sup> Die Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffe mit der PDMS Membran bewirken jedoch Plastifiziereffekte, was zu einer Erhöhung des freien Volumens führt, woraus sich eine erhöhte Permeation für alle Komponenten und somit eine Herabsetzung der Selektivität ergibt.<sup>[83, 84]</sup> Für die Trennung von  $\text{CH}_4/\text{C}_{2+}$ -Gemischen können sowohl gummiartige, löslichkeitsselektive ( $\text{C}_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe bevorzugt permeieren), als auch glasartige, diffusionsselektive ( $\text{CH}_4$  als bevorzugt permeierende Komponente) Polymermembranen verwendet werden.<sup>[85]</sup> Von daher wäre die Anwendung von glasartigen Membranen zur Trennung von  $\text{CH}_4/\text{C}_{2+}$ -Gemischen eher unpraktisch. Da  $\text{CH}_4$  die Hauptkomponente im Erdgas ist, wird für die  $\text{CH}_4$ -Anreicherung im Permeat eine extrem hohe Membranoberfläche notwendig. Polytrimethylsilylpropyne (PTMSP) sind glasartige Polymere mit sehr großen freien Volumen (poröse Nanostruktur), die höhere Permeabilitäten für die höheren Kohlenwasserstoffe als PDMS aufweisen.<sup>[83, 86, 87]</sup> Außerdem sind für die Polymermembranen höhere  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ -Selektivitäten in Gemischexperimenten als in Einzelgasexperimenten charakteristisch, vor allem aufgrund kompetitiver Effekte, die die Permeation von Methan im Gemisch sehr stark reduzieren.<sup>[85, 88]</sup> Auch andere Polymermaterialien,

die die gewünschten Eigenschaften zur Trennung von höheren Kohlenwasserstoffen aufweisen, wurden in der wissenschaftlichen Literatur<sup>[89, 90]</sup> berichtet, trotzdem sind diese industriell bislang nicht realisiert worden. Aufgrund des Quellverhaltens, chemischer und thermischer Instabilität ist die Anwendung des bereits etablierten PDMS Polymers immer noch limitiert.

Ähnlicherweise wie bei den PTMSP Polymeren wird bei den anorganischen Zeolithmembranen die Permeation von Methan aufgrund der bevorzugte Adsorption des höheren Kohlenwasserstoffs blockiert was somit hohe Selektivität mit sich bringt.<sup>[91]</sup> Im Gegensatz zu den Polymermembranen zeichnen sich die anorganischen Zeolithmembranen jedoch durch eine hohe Langzeitstabilität, Druck- und Temperaturbeständigkeit aus. Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit die Einsatzmöglichkeit einer Zeolith-Membran zur Aufbereitung von Erdgasmodellgemischen im Labormaßstab vorgestellt werden.

### 3 Zeolithmembranen als Alternative zu Polymermembranen

Das vorliegende Kapitel verschafft einen Grundlagenüberblick zu Zeolithen und Zeolithmembranen, über die Fortschritte im Bereich der Zeolithmembransynthesen und hier speziell zu MFI-Zeolithmembranen. Weiterhin sind Transportmechanismen und das Potenzial von MFI-Zeolithmembranen für die Aufbereitung von Erdgas diskutiert.

#### 3.1 Allgemeine Grundlagen - Zeolithe und Zeolithmembranen

Zeolithe sind kristalline, anorganische Alumosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die ein regelmäßiges Porensystem bestehend aus Kanälen und Hohlräumen im Bereich von 3 bis 15 Å aufweisen.<sup>[92, 93]</sup> Das Gerüst der Zeolithe ist aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern ( $\text{TO}_4$ -Tetraeder, Si bzw. Al. = T-Atome, oder primäre Baueinheiten genannt) aufgebaut, die mit einem Sauerstoffatom am Eckpunkt des Tetraeders verbunden sind. Die Tetraeder werden in sekundären Baueinheiten zu tertiären Baueinheiten verknüpft, welche anschließend zu dreidimensionalen Zeolith-Anordnungen zusammengefügt sind.<sup>[94, 95]</sup> In Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses weisen die Zeolithe hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften auf. Nach der Löwenstein Regel<sup>[96]</sup>, darf jedoch dieses Verhältnis nicht kleiner als Eins ( $\text{Si}/\text{Al} \geq 1$ ) werden, da die direkte Verbindung zwischen  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern instabil ist. Die Zeolithe lassen sich basierend auf der Topologie des Wirtsgerüsts durch eine Kombination von drei Buchstaben (Strukturtyp-Code) entsprechend der IUPAC Nomenklatur<sup>[97]</sup> bezeichnen, z.B. LTA = Linde Type A (Zeolite A), FAU = Faujasit, MFI = ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - five), BEA = Zeolith Beta usw.<sup>[98]</sup> Ein Code ist für alle Zeolithe zutreffend, die die gleiche Struktur, aber eine andere Zusammensetzung haben. Demzufolge gehören z.B. der rein silikatische Silikalith-1 Zeolith und der aluminiumhaltige ZSM-5 Zeolith zu der MFI-Struktur.

Die industrielle Katalyse ist ohne Zeolithe unvorstellbar, vor allem wegen der faszinierenden Zeolitheigenschaften wie hoher Oberfläche, genau definierten Porenöffnungen im molekularen Bereich, kontrollierbaren Adsorptionseigenschaften, von Natur aus intrinsischen, aktiven Zentren, selektivitätsdirigierenden Eigenschaften und nicht zuletzt der Stabilität.<sup>[99-102]</sup> Der Einsatz von Zeolithen ist jedoch nicht nur auf den Bereich der Katalyse, z.B. in Erdölraffinerien<sup>[103, 104]</sup>, beschränkt. Aufgrund ihrer einzigartigen selektiven Sorptionseigenschaften sind Zeolithe für industrielle Trennungsprozesse<sup>[105]</sup> wie Trennung und Reinigung von Gasen<sup>[106]</sup>, PSA-Verfahren<sup>[27, 107]</sup>, aber ebenso auch für Wasser- und

Abwasseraufbereitung<sup>[108]</sup> von großer Bedeutung. Ein großes Forschungsinteresse besteht jedoch in der Entwicklung von Zeolithmembranen, die eine kontinuierliche Prozessführung ohne immer wiederkehrende Regenerierungsschritte erlauben.

Haag und Tsikoyiannis<sup>[109]</sup> gehören zu den Pionieren auf dem Gebiet der zeolithischen Membranen. Der Arbeitsgruppe ist es gelungen, kontinuierlich ausgebildete polykristalline Filme aus ZSM-5 auf unterschiedlichen Substraten (Teflon, Silber, Edelstahl) zu erzeugen und damit in Permeationstests mit binären Gasgemischen die größenselektive Siebeigenschaften von ZSM-5 Membranen zu demonstrieren. Seitdem wurden beträchtliche Fortschritte in Richtung Membransynthese bzw. Membranqualität erreicht, wie bereits in vielen Reviews diskutiert.<sup>[110-120]</sup> In diesem Zusammenhang erfolgte auch die erste industrielle Anwendung von NaA Zeolithmembranen für Alkoholentwässerung mittels Pervaporation.<sup>[121-124]</sup> Dennoch ist bis jetzt keine industrielle Vermarktung von Zeolithmembranen im Bereich der Gastrennung erreicht worden, vor allem aufgrund der teilweise immer noch problematischen technischen Membranherstellung kombiniert mit hohen Investitionskosten. Nichtsdestotrotz, das große Forschungsinteresse im Bereich der Zeolithmembran basiert auf den allgemeinen Vorteilen der anorganischen Membranen gegenüber Polymermembranen: (i) hohe mechanische und thermische Stabilität, (ii) hohe chemische Beständigkeit, (iii) molekulares Sieben und Anwendungsmöglichkeit dort, wo Polymermembranen ausfallen.<sup>[111]</sup> Vor kurzem haben Kosinov et al.<sup>[125]</sup> unterschiedliche Strategien zur Kostenreduzierung in der Produktion von Zeolithmembranen diskutiert. Es wurde geschlussfolgert, dass die Bekeimung bzw. Membransynthese weiter optimiert werden müssen, so dass die Anwendung von kostengünstig extrudierten Trägern oder wiederverwendbar phosphorbasierter strukturiertem Agentien ermöglicht wird.

Viele Zeolithstrukturen in Kombination mit verschiedenen Trägern sind für die Herstellung von Zeolithmembranen in der Literatur beschrieben worden.<sup>[111]</sup> In diesem Zusammenhang wurden z.B. FAU-Zeolithmembranen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen für die Trennung von CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gemischen<sup>[126-129]</sup>, sowie für die Trennung von Kohlenwasserstoffen mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten<sup>[130]</sup> sowie für die Separation von Mischungen bestehend aus gesättigten/ungesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>[131, 132]</sup> untersucht. Die Trennung mittels dieser Zeolithmembranen ist weitgehend von den Adsorptionseigenschaften der Komponenten bestimmt, da die FAU-Typ Zeolithe zu den weitporigen Zeolithen gehören (die Poren sind größer als Moleküldurchmesser). Diese großen Porenabmessungen sollten sich zudem



vorteilhaft auf die Permeation durch die Membran auswirken. Wie bereits von Caro et al. diskutiert, ist jedoch die Membranherstellung aufgrund des hohen Gehalts von Al in der FAU-Struktur sehr anspruchsvoll.<sup>[133]</sup>

Wiederum wird die gute Trennleistung von Si-reichen DD3R-Zeolithmembranen hauptsächlich auf Molekularsieb- und Formselektivitätseigenschaften zurückgeführt.<sup>[134-138]</sup> Im Laufe der Untersuchungsarbeiten haben sich jedoch die sehr lange Syntheszeiten und die schlechte Reproduzierbarkeit als problematisch erwiesen. Weitere Zeolithmembranen, deren Anwendungsmöglichkeit für unterschiedlichen Gastrennprobleme untersucht worden sind, sind Zeolith T für die Trennung von CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gemischen<sup>[139, 140]</sup>, Sodalith (SOD) für die Trennung von H<sub>2</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>[141]</sup>, SSZ-13-Membranen mit hohem Si-Gehalt zur Anwendung bei der Trennung von heißen und dampfhaltigen CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gasgemischen.<sup>[142]</sup> Die allermeisten der untersuchten Membranen sind jedoch MFI-Zeolithmembranen in der ZSM-5 oder Silikalith-1 Form, welche auch von zentraler Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind.

### 3.2 Literaturüberblick zur MFI-Membransynthese

Der MFI-Zeolith kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem *Pnma* und verfügt über ideale Gitterkonstanten von  $a = 20,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,90 \text{ \AA}$  und  $c = 13,38 \text{ \AA}$ .<sup>[143]</sup> Die Struktur ist durch Mikrokanäle eines 10-er Rings in der kristallographischen *b*-Richtung mit einer Größe von  $0,53 \text{ nm} \times 0,56 \text{ nm}$  gekennzeichnet. Entlang der *a,c*-Achse verlaufen elliptische Poren mit einer Größe von  $0,51 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$  durch den Kristall.<sup>[98, 143]</sup>

In der Literatur sind verschiedene Strategien für die Erzeugung von trägergestützten MFI-Zeolithschichten vorgeschlagen worden, wobei die gängigste Methode zur Membransynthese unter hydrothermalen Bedingungen erfolgt.<sup>[110, 111, 114]</sup> Generell werden zwei Routen verfolgt – die direkte *in situ* Hydrothermalsynthese und ein Zweischnittverfahren (*engl.: secondary growth*), welches Bekeimung und nachfolgende hydrothermale Synthese kombiniert. Bei der ersten Vorgehensweise wird der Membranträger in direkten Kontakt mit einer Prekursorlösung gebracht, d.h. ohne eine vorherige Immobilisierung von Seedkristallen, so dass die Keimung und das Schichtwachstum in Anwesenheit des Trägers stattfinden.<sup>[144, 145]</sup> Es ist sogar möglich, eine kontrollierte MFI-Kristallorientierung während der Direktsynthese zu erreichen.<sup>[146-148]</sup> Wie allerdings von Hedlund et al.<sup>[149]</sup> hervorgehoben, sind in der Praxis relative dicke Membranen (ca.  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ) das Resultat, da nur über ein längeres Wachstum eine gut verwachsene Zeolithschicht garantiert werden kann. Eine relative dicke Membranschicht ist in der Regel

jedoch ungünstig, da sie eine Verminderung des Permeatflusses durch die Membran mit sich bringt.

Um die Qualität und die Reproduzierbarkeit von Zeolithmembranen zu verbessern, wird jedoch meist der Träger mit Zeolithkristallen vorbekeimt. In diesem Zweischnittverfahren verwachsen die Keime unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven zu geschlossenen Schichten.<sup>[150-152]</sup> Zusätzlich dazu sind in der Literatur noch weitere Berichte über templatfreie Zweischnittverfahren für die Herstellung von MFI-Membranen<sup>[153]</sup>, Pore-Plugging Synthesen von Nanokomposit-MFI-Membranen<sup>[154]</sup>, „wetting-rubbing“ Bekeimungstechniken zur Herstellung von hochwertigen MFI-Membranen auf kostengünstigen, defektreichen makroporösen Trägern<sup>[155]</sup>, sowie Techniken zur kontrollierten MFI-Kristallorientierung<sup>[156-160]</sup> zu finden. Weiterhin lässt sich der Alterungsvorgang bzw. die Membrankristallisation durch Mikrowellenheizen positive beeinflussen.<sup>[161-163]</sup>

Zusätzlich zu der hydrothermalen Kristallisation wurde die Dampfphasentransport-Methode, die sogenannte „trockene Synthese“, als eine alternative Technik zur Herstellung von trägergestützten ZSM-5-Schichten von Xu et. al.<sup>[164]</sup> vorgeschlagen. Dieses Verfahren wurde weiterhin von Matsukata et al.<sup>[165]</sup> optimiert und für die Herstellung von orientierten MFI-Schichten<sup>[166]</sup> entwickelt. Bei dieser Methode wird ein trockenes amorphes Alumosilikatgel auf einen Träger gebracht und unter Dampfatosphäre (Amine und Wasser) kristallisiert. Diese Methode erlaubt die präzise Kontrolle durch gezielte Abscheidung eines Prekursors. Außerdem erfolgt die Keimbildung nicht in der homogenen Phase, sondern direkt auf dem Träger in der zuvor abgeschiedenen Schicht. Problematisch ist jedoch hierbei die beobachtete Entstehung von Rissen. In dieser Zusammenhand wurden in einer vor kurzem erschienenen Review diverse Techniken zur Eliminierung von Defekten in Zeolithmembranen vorgestellt und deren Effekt auf die Membranleistung diskutiert.<sup>[167]</sup>

### 3.3 Transportmechanismen in Zeolithen

Der Transport von Molekülen durch Zeolithmembranen ist von der Porengröße der Membran, der Molekülgröße sowie von den Wechselwirkungen der permeierenden Spezies mit der Zeolithstruktur stark abhängig. Die Permeation durch eine Zeolithmembran ist in der Regel durch molekulare Siebeffekte (Molsiebeffekte) oder Diffusions- und Adsorptionseigenschaften der zu trennenden Gaskomponenten gesteuert.<sup>[111]</sup> Bei den größenselektiven Siebeffekten sind die Poren nicht für alle Komponenten durchlässig, d.h. das Permeieren von Teilchen oberhalb einer

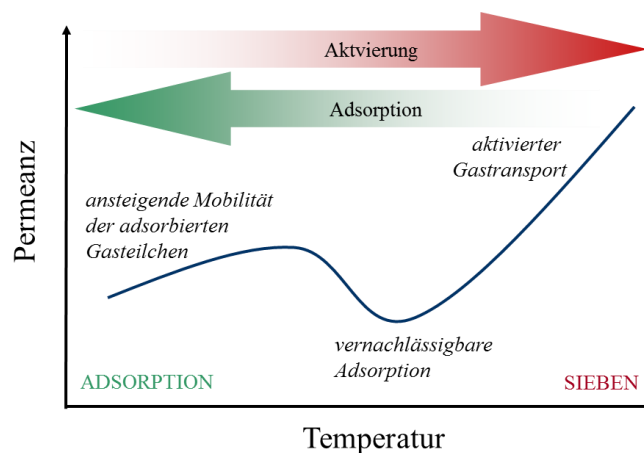
bestimmten Molekülgröße ist ausgeschlossen, z.B. für die Trennung von Xylol-Isomeren.<sup>[168-170]</sup> Nach Bakker et al.<sup>[171]</sup> ist der Gastransport eines Gemisches durch eine mikroporöse Membran sowohl von der Konzentration der Moleküle an der externen Oberfläche als auch in den Poren, sowie von der Mobilität der Moleküle in den Poren und an der externen Oberfläche abhängig. In Abhängigkeit der Adsorptionsstärke wurden die Komponenten in einem Gemisch als schwach, moderat und stark adsorbierend klassifiziert. Ähnlicherweise bezeichneten Keizer und Burggraaf die Moleküle in einem binären Gemisch als „klein“ und „groß“.<sup>[172]</sup> Für das „kleine“ Molekül sind niedrige Konzentrationen und eine hohe Mobilität an der externen Oberfläche und in den Poren charakteristisch. Das „große“ Molekül weist hingegen hohe Konzentrationen an der externen Oberfläche, niedrige oder hohe Konzentration in den Poren und geringe Mobilität auf. In Abhängigkeit der Mobilität und Adsorptionsaffinität der jeweiligen Komponenten bzw. der Beladung an der externen Oberfläche und in den Zeolithporen wurden verschiedene Permeationsregime für binäre Gemische<sup>[171, 172]</sup> definiert, die nachfolgend diskutiert werden.

Bei Gemischen, die Komponenten mit ähnlichen Adsorptionseigenschaften (z.B. stark adsorbierend) beinhalten, ist der Gastransport größtenteils von der Beweglichkeit der Moleküle in den Zeolithporen bestimmt. Eine solche diffusionsgesteuerte bzw. formselektive Permeation wurde für  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -Gemische in MFI-Membranen<sup>[173-177]</sup> demonstriert. Die Grundlagen dieser Trennung liegt bei den Diffusionskoeffizienten<sup>[178]</sup>, wobei der von  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  viel größer als der von  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  ist. In Abhängigkeit der Membranqualität und der angewandten experimentellen Bedingungen wurden jedoch sehr unterschiedliche Selektivitäten berichtet.<sup>[179, 180]</sup> Dies ist zum Teil auf die bevorzugte Adsorption von  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  in den Kreuzungen der Kanäle zurückzuführen. Auf diese Weise findet eine Blockade für schnell bewegliches  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  statt.<sup>[181, 182]</sup>

Für Gemische, bei denen die abzutrennenden Komponenten unterschiedliche Adsorptions- und Diffusionseigenschaften aufweisen, ist der selektive Gastransport vorwiegend durch Adsorption gesteuert.<sup>[65]</sup> Die bevorzugt adsorbierende Komponente weist also hohe Konzentration an der Membranoberfläche und in den Poren auf. So werden beispielsweise die Membranporen aufgrund bevorzugter Adsorption von  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  blockiert und der Fluss der schwach adsorbierenden Komponenten, wie in  $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ - oder  $\text{CH}_4/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -Gemischen, stark unterdrückt, obwohl  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  als Reinkomponenten schneller durch die Membran im Vergleich zu  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  permeieren.<sup>[171, 183]</sup> Ähnlicherweise wird in Gasmischungen z.B. die Permeation von  $\text{C}_2\text{H}_6$  als Folge der stärkeren Adsorption von  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  in den Poren des MFI-Zeoliths verhindert.<sup>[184, 185]</sup> Die Adsorption einer Komponente  $i$  wirkt somit direkt auf ihre

Permeanz  $\Pi_i$ , gegeben als Verhältnis zwischen dem Permeatfluss und der transmembranen Druckdifferenz. Sie ist jedoch stark von der Temperatur abhängig, wie in Abbildung 3-1 illustriert.

Bakker et al. und Santamaria et al.<sup>[186, 187]</sup> haben gezeigt, dass eine Temperaturerhöhung zunächst einen Anstieg der Mobilität der adsorbierten Teilchen bewirkt und somit zu einer Permeanzerhöhung beiträgt. Mit ansteigender Temperatur nimmt jedoch die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle mit dem Membranmaterial ab, so dass ab einem bestimmten Temperaturbereich die Adsorptionskräfte vernachlässigt werden können und die Permeanz nur noch von einer aktivierten Diffusion abhängt. Dabei steigt auch die Permeanz der Gasteilchen wieder an. Überführt man diese Überlegungen für ein Gemisch, führt eine Temperaturerhöhung zu absinkender Permeanz für die bevorzugt adsorbierte Komponente wie z.B. *n*-Hexan und zu ansteigender Permeanz für Toluol, was eine verringerte Selektivität für das hier beispielhafte *n*-Heptan/Toluol-Gemisch mit sich bringt.<sup>[188]</sup>

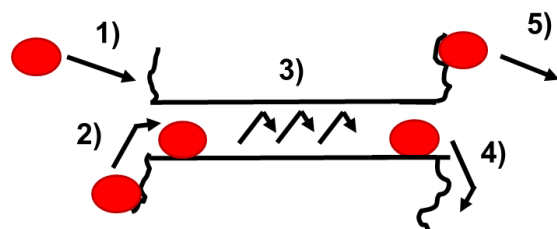


**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Einzelgaspermeanz von der Temperatur nach Referenz [186].

Als weiteres Beispiel sei erwähnt, dass bei sehr hohen Temperaturen von 623 K, bei der die Adsorptionskräfte vernachlässigbar sind,  $H_2$  bevorzugt vor  $n-C_4H_{10}$  und  $CH_4$  vor  $n-C_4H_{10}$  aufgrund höherer Mobilität permeieren werden.<sup>[171]</sup> Die Trennung von Gemischen aus zwei schwach adsorbierenden Komponenten, die geringe Konzentration sowohl an der Membranoberfläche als auch in den Poren aufweisen, ist sie also durch unterschiedliche Diffusionscharakteristika der einzelnen Komponenten bestimmt.

Für adsorptionsgetriebene Trennvorgänge wird der Transport durch eine poröse Einkristall-Membran<sup>[189]</sup>, später von Bakker et al.<sup>[171]</sup> für Zeolithmembranen übernommen und

durch das nachfolgende 5-Schritt-Transportmodell beschrieben (Abbildung 3-2). Die Adsorption auf die externe, feedseitige Oberfläche und die Desorption von der externen, permeatseitigen Oberfläche sind größtenteils von den Prozessparametern auf beiden Seiten der Membran bedingt. Es ist laut Barrer et al.<sup>[189]</sup> davon auszugehen, dass die beiden Schritte 1) und 5) schnelle Prozesse sind. Schritte 2), 3) und 4) hingegen sind Aktivierungsprozesse. In der Literatur sind verschiedene Modelle zur Beschreibung der intrakristallinen Diffusion (konfigurable Diffusion) vorgeschlagen.<sup>[190, 191]</sup> Das Hauptmerkmal dieser Art von Diffusion ist, dass der Transport durch die Poren mit einer Aktivierungsenergie ( $E_d$ ) verbunden ist, welche bei der Diffusion in größeren Poren nicht beobachtet ist.



**Abbildung 3-2:** Schematische Darstellung der einzelnen Transportschritte für die Permeation durch eine Zeolithmembran nach Referenz [171].

- 1) **Adsorption** aus der Gasphase auf die externe, feedseitige Membranoberfläche
- 2) Transport von der externen Oberfläche in die Poren
- 3) **Intrakristalline Diffusion**
- 4) Transport von den Poren zu der externen, permeatseitigen Oberfläche
- 5) **Desorption** von der externen, permeatseitigen Oberfläche

Bei der intrakristallinen Diffusion wird in der Regel die Molekülbewegung entlang der Oberfläche über einen Sprungmechanismus von einer Adsorptionsstelle zu einer anderen dargestellt.<sup>[192, 193]</sup> Die Kenntnis der Adsorptions- bzw. Diffusionseigenschaften ist bei der wissensbasierten Entwicklung von membranbasierten Trennungsprozessen grundlegend.

### 3.4 Adsorption von Alkanen im MFI-Zeolith

Das dynamische Verhalten von Alkan-Molekülen innerhalb der MFI-Zeolith-Mikroporen spielt eine ausschlaggebende Rolle bei der Beschreibung des membrangestützten Trennvorganges. Die molekulare Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle, die durch die Größe der Kanäle und deren Topologie festgelegt ist und die entsprechende adsorptive Beladung sowie der Beladungsgradient auf beiden Seiten der Membran sind die zwei Faktoren, die die Stoffströme innerhalb der zeolithischen Matrix bestimmen.<sup>[194, 195]</sup> Somit ist die Kenntnis der Adsorptionseigenschaften der reinen Komponenten oder einer Komponentenmischung am MFI-Zeolith grundlegend für die Realisierung eines praktischen Einsatzes von Membranen, wie hier

für die Trennung von Alkangemischen. In diesem Zusammenhang können aus der Literatur experimentell ermittelte Einzelgas-Adsorptionsisothermen von Alkanen entnommen werden.<sup>[196-198]</sup> Mischungs-adsorptionsisothermen von kurzkettigen Alkanen in Linde S-115 Silikalith<sup>[199]</sup>, sowie Mischungsisothermen von Methan und Ethan in Silikalith-1<sup>[200]</sup> sind ebenfalls zu finden. Die experimentelle Bestimmung von Mischungsisothermen ist jedoch komplexer, da zusätzlich zur Bestimmung der Gewichtszunahme des Zeoliths in Abhängigkeit vom Druck noch die Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches über dem Zeolith berücksichtigt werden muss.<sup>[201, 202]</sup> Aus diesem Grund wurden oft molekulare Simulationen zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Zeolith und zu adsorbierender Komponente zum Erkenntnisgewinn herangezogen.<sup>[201, 203-207]</sup>

Die Adsorption von Einzelgasen in Zeolithen lässt sich in geeigneter Weise durch eine Isotherme von Langmuir-Typ beschreiben. Die fraktionelle Beladung/Belegung (*engl.: occupancy*)  $\theta_i$  in [-] wird dann durch Gleichung (3-1) gegeben, wobei  $K_i$  die Langmuir Konstante in  $[\text{Pa}^{-1}]$  darstellt.

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{\text{sät}_i}} = \frac{K_i(T) p}{1 + K_i(T) p} \quad (3-1)$$

Dabei ist  $q_i$  die adsorbierte Gasmenge/Konzentration in  $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$  und  $q_{\text{sät}_i}$  die Sättigungskonzentration (saturation monolayer covarage).  $\theta_i$  kann auch als Verhältnis der Zahl der belegten Adsorptionsplätze  $N$  zu der Zahl der maximalen Adsorptionsplätze  $N_{\text{sät}}$  dargestellt werden,  $\theta_i = N/N_{\text{sät}}$ . Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist das Verhältnis der adsorbierten Moleküle pro Einheitszelle Zeolith  $\Theta$  zu der maximalen Anzahl von adsorbierten Molekülen pro Einheitszelle Zeolith  $\Theta_{\text{sät}}$ ,  $\theta_i = \Theta/\Theta_{\text{sät}}$ . Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstante  $K_i(T)$  ist nachfolgend gegeben, wobei  $Q_{a_i}$  die Adsorptionswärme der Komponente  $i$  in  $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$  ist:

$$K_i(T) = K_{0,i} \exp\left(\frac{Q_{a_i}}{RT}\right) \quad (3-2)$$

Im Fall von niedriger Belegung, also bei geringem Druck bzw. hoher Temperatur, gilt das Henry-Gesetz ( $K_i p < 1$ ) und Gleichung reduziert sich auf die lineare Beziehung  $q_i = q_{\text{sät}_i} K_i p$ .

Die Struktur des Zeoliths vom MFI-Typ besteht aus einem Porennetzwerk von sich kreuzenden Kanälen, die verschiedene Sorptionsstellen ausbilden. Dementsprechend unterscheidet man zwischen Adsorption in den Kreuzungen der Kanäle und in den Kanälen, wobei letztere zudem durch Zick-Zack oder geraden Verlauf charakterisiert sind.<sup>[208]</sup> Molekulare Simulationen haben

jedoch gezeigt, dass die verzweigten und linearen Alkane unterschiedliche Adsorptionskapazitäten in den Kanälen und Kreuzungen von Silikalith-1 aufweisen.<sup>[209, 210]</sup> Die Kreuzungen der Kanäle sind von den verzweigten Alkanen bevorzugt im Gegensatz zu den linearen Alkanen, die sowohl die Kanäle als auch die Kreuzungen der Kanäle belegen.<sup>[201]</sup> Das sogenannte Dual-site-Langmuir-Modell wird daher zur Beschreibung dieser Adsorptionsunterschiede bzw. zur Beschreibung der von dem Langmuir-Modell abweichenden Isothermen verwendet.<sup>[198, 211-213]</sup> Bei diesem Modell wird, wie in Gleichung (3-3) gezeigt, die Adsorption in den Kreuzungen der Kanäle ( $q_{\text{sät.}}^{\text{Kr.}}$ ) und in den Kanälen ( $q_{\text{sät.}}^{\text{K}}$ ) zusätzlich berücksichtigt.

$$q = q_{\text{sät.}}^{\text{Kr.}} \frac{K^{\text{Kr.}} p}{1 + K^{\text{Kr.}} p} + q_{\text{sät.}}^{\text{K}} \frac{K^{\text{K}} p}{1 + K^{\text{K}} p} \quad (3-3)$$

Das Modell eignet sich so für die theoretische Ermittlung der Isothermen von verzweigten Alkanen in Silikalith-1 durch *configurational-biased Monte Carlo* (CBMC) Simulationen.<sup>[201, 204, 214]</sup> CBMC Simulationen und das dual-site Langmuir-Modell wurden sowohl zur Berechnung von Mischungsadsorptionsisothermen von Gemischen wie CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>4</sub>/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>[203, 215]</sup> oder linear/verzweigten 2-Methylalkanen<sup>[201]</sup> verwendet. Weiterhin haben Paschek und Krishna die IAST-Theorie (*engl.: ideal adsorbed solution theory*) verwendet, um die Mischungsadsorptionsisothermen aus den jeweiligen Einzelgasadsorptionsisothermen unter Berücksichtigung der einzelnen Adsorptionsstellen in der Silikalith-1-Matrix vorauszusagen.<sup>[203]</sup> Die Autoren haben die Gleichgewichtsbeladungen in den Zick-Zack und den geraden Kanälen sowie in den Kreuzungen der Kanäle gesondert betrachtet und daraus das Fazit gezogen, dass die Beladung in den Zick-Zack Kanälen tatsächlich getrennt bestimmt werden muss, da diese länger als die geraden sind.

### 3.5 Mathematische Beschreibung der Einzelgas- und Mischungspermeation

Die richtige Beschreibung der Diffusion von Molekülen innerhalb von Zeolithen gilt als ein wesentlicher Schritt bei der Entwicklung von Reaktionsmechanismen und Trennverfahren.<sup>[191]</sup> Als Ausgangspunkt für eine quantitative Behandlung der Diffusion durch poröse Medien dient das erste Fick'sche Gesetz (Gleichung (3-4)).<sup>[190, 191]</sup> Der diffusive Stoffstrom der Komponente *i* ergibt sich als Produkt des Fick'schen Diffusionskoeffizienten  $D_F$  in [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] (auch Transport-Diffusionskoeffizient) mit dem negativen Konzentrationsgradienten  $q_i$ . Wesentlicher Nachteil hierbei ist die starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

$$J_i = -D_F \nabla q_i \quad (3-4)$$

Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurden verschiedene Transportmodelle basierend auf den Gradienten des chemischen Potenzials als Triebkraft für die Diffusion entwickelt.<sup>[191]</sup> So lässt sich die Diffusion der Einzelkomponente  $i$  anhand der allgemein akzeptierten Maxwell-Stefan (M-S) Gleichung<sup>[194, 216]</sup> wie folgt beschreiben, wobei  $D_{MS_i}$  den M-S Diffusionskoeffizienten in  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  darstellt:

$$J_i = -\frac{1}{RT} D_{MS_i} q_i \nabla \mu_i \quad (3-5)$$

Xiao und Wei et al.<sup>[217]</sup> haben die allgemeine interkristalline Diffusion in mikroporösen Materialien wie folgt dargestellt:

$$D_i = g \cdot l \cdot u \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3-6)$$

Hierbei ist  $g$  der geometrischer Faktor,  $l$  die Diffusionslänge in  $[\text{m}]$  und  $u$  die Geschwindigkeit der Moleküle in  $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ . In Abhängigkeit der Temperatur wurde die intrakristalline Diffusion in Oberflächendiffusion (bei niedrigen Temperaturen) und aktiviertem Gastransport/Gastranslation (bei hohen Temperaturen) eingeteilt.

### ***Einzelgaspermeation***

Kapteijn und Mitarbeiter<sup>[171, 218]</sup> haben die Vorgehensweise zur Berechnung des Permeatflusses einer Komponente  $i$  in  $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$  durch eine MFI-Membran anhand Gleichung (3-7) und Gleichung (3-8) gegeben, basierend auf den Fick'schen-Modellansatz und auf den Maxwell-Stefan-Modellansatz. In diesem Adsorptions-Diffusionsmodell wurde angenommen, dass die intrakristalline Diffusion (Schritt 3, siehe Abbildung 3-2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, und dass der Stofftransport in den Zeolithporen durch konfigurale Diffusion erfolgt. Der Einfluss des Trägers wurde vernachlässigt.

$$J_i = -D_{Fi} q_{sat_i} \rho \nabla \theta_i \quad (3-7)$$

$$J_i = -D_{MS_i} q_{sat_i} \rho \Gamma \nabla \theta_i, \quad \text{mit} \quad \Gamma = \theta_i \frac{\partial \ln p_i}{\partial \theta_i} = \frac{1}{1-\theta_i} \quad (3-8)$$

In Gleichung (3-7) und Gleichung (3-8) ist  $\nabla \theta_i$  der Beladungsgradient und  $\rho$  die Dichte des Mediums in  $[\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ . Für Langmuir-Adsorption rechnet der thermodynamische Faktor  $\Gamma$  den Gradienten des chemischen Potenzials in einen Gradienten der Oberflächenbeladung um, so dass sich Gleichung (3-8) in Gleichung (3-9) umformen lässt.



$$J_i = -D_{MS_i} q_{sät_i} \rho \nabla \ln(1 - \theta_i) \quad (3-9)$$

Die Beziehung zwischen  $D_{MS_i}$  und  $D_{F_i}$  ist in Gleichung (3-10) gegeben und vermittelt die Beladungsabhängigkeit der Fick'schen Diffusion. Eine zunehmende Beladung bewirkt eine drastische Erhöhung des Fick'schen Diffusionskoeffizienten, wie die molekular-dynamischen Simulationen für den Fall von Methan in MFI-Zeolith gezeigt haben.<sup>[219]</sup>

$$D_{F_i} = \frac{D_{MS_i}}{1 - \theta_i} \quad (3-10)$$

Demgegenüber wird der M-S Diffusionskoeffizient bei vernachlässigbaren intermolekularen Wechselwirkungen als unabhängig von der Beladung betrachtet und lässt sich von M-S Diffusionskoeffizienten bei Null-Beladung  $D_{MS_i}(0)$  direkt ableiten ( $D_{MS_i} = D_{MS_i}(0)$ ).<sup>[214, 216, 218]</sup> Skolulidas and Sholl et al.<sup>[220, 221]</sup> differenzierten jedoch zwischen „weakly confined“ und „strongly confined“ Molekülen im Zeolith-Host und definierten zwei Beladungsabhängigkeiten. Das erste Szenario trifft für den oben genannten Fall zu – also M-S Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Beladung. Das zweite Szenario beschreibt hingegen den M-S Diffusionskoeffizienten als abnehmende Funktion der Beladung, mit  $D_{MS_i} = D_{MS_i}(0)(1 - \theta_i)$ . Die Diffusion innerhalb der Zeolithstruktur ist ein aktivierter Prozess, so dass die M-S Diffusion der Arrhenius Temperaturabhängigkeit nach Gleichung (3-11) folgt.<sup>[214]</sup>

$$D_{MS_i} = D_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{d_i}}{RT}\right) \quad (3-11)$$

Hier ist  $E_{d_i}$  die Aktivierungsenergie der Komponente  $i$  für Diffusion in Mikroporen in  $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$  und  $D_{0,i}$  eine preexponentielle Diffusionskonstante.

Im Bereich der Sättigung ( $\theta_i \rightarrow 1$ ), also bei niedrigen Temperaturen kann der M-S Diffusionsfluss durch Gleichung (3-12) dargestellt werden.<sup>[171, 218]</sup>

$$J_i = -D_{MS_i} q_{sät_i} \rho \nabla \ln p \quad (3-12)$$

Für den Permeatfluss der Einzelkomponente  $i$  durch eine mikroporöse Membran im Langmuir-Regime gilt Gleichung (3-13), wobei  $\delta$  die effektiven Membrandicke in  $[\text{m}]$  und  $\epsilon$  die Materialporosität  $[-]$  darstellen:

$$J_i = \frac{\rho \epsilon}{\delta} D_{MS_i} q_{sät_i} \ln \frac{(1 + K p_{Feed})}{(1 + K p_{Perm.})} \quad (3-13)$$

oder

$$J_i = \frac{\rho \varepsilon}{\delta} D_{MS_i} q_{sät_i} \ln \frac{(1 + \theta_{Feed})}{(1 + \theta_{Perm.})}$$

Eine Temperaturerhöhung ruft eine Verminderung der Beladung ( $\theta_i \rightarrow 0$ ) hervor und somit einen linearen Abfall der Adsorptionsisotherme über einen breiten Beladungsbereich. Dabei ist Gleichung (3-14) gültig.<sup>[171, 218]</sup>

$$J_i = -D_{MS_i} K_i q_{sät_i} \rho \nabla p \quad (3-14)$$

Für den Permeatfluss der Einzelkomponente  $i$  durch eine mikroporöse Membran im Henry-Regime gilt Gleichung (3-15):

$$J_i = \frac{\rho \varepsilon}{\delta} D_{MS_i} q_{sät_i} K (p_{Feed} - p_{Perm.}) \quad (3-15)$$

Burggraaf et al. untersuchten die Temperaturabhängigkeit des Flusses von Einzelgasen durch eine Silikalith-Membran im Temperaturbereich 298 – 473 K und differenzierten unterschiedliche Permeationsregime – Henry-, Langmuir-, und Sättigungsregime bzw. molekulares Sieben.<sup>[65, 222, 223]</sup> Bei der *Adsorption im Henry-Regime* ( $K_i p < 1$ ) stieg die Beladung linear mit dem ansteigenden Druck ( $p_{Feed} > p_{Perm.}$ ) an. Der Permeatfluss durch die Membran stieg in Einklang mit Gleichung (3-16) ebenfalls linear an.

$$J_i = \frac{\rho \varepsilon}{\delta} q_{sät.i} K_{0i} D_{0i} \exp\left(\frac{Q_{a_i} - E_{d_i}}{RT}\right) (p_{Feed_i} - p_{Perm.i}) \quad (3-16)$$

Laut Gleichung (3-16) nimmt der Permeatfluss in Abhängigkeit von der Temperatur ab, wenn  $Q_a > E_d$  und erhöht sich, wenn  $Q_a < E_d$ . Typisches Permeationsverhalten hierbei weist Methan auf, wie bereits von Vroon et al.<sup>[224]</sup> gezeigt. Der mit dem Druck linear ansteigende Permeatfluss von Methan durchläuft ein Minimum als Funktion der Temperatur.

Gase, wie Ethan, Propan und  $n$ -Butan, permeieren jedoch im *Langmuir-Adsorptionsregime* ( $K_i p > 1$ ) und weisen hingegen keine lineare Abhängigkeit vom Feeddruck auf.<sup>[224]</sup> Zudem wird hier ein Maximum des Permeatflusses als Funktion der Temperatur beobachtet. Die nicht lineare Abhängigkeit lässt jedoch mit zunehmender Temperatur und abnehmendem feedseitigem Druck nach.<sup>[222]</sup> Der Permeatfluss durch die Membran lässt sich mit Gleichung (3-17) beschreiben.

$$J_i = \frac{\rho \varepsilon}{\delta} q_{sät_i} D_{0i} \ln\left(\frac{p_{Feed_i}}{p_{Perm.i}}\right) \exp\left(\frac{-E_{d_i}}{RT}\right) \quad (3-17)$$

In dieser Langmuir-Region ist die Adsorption stark und die Belegung hoch, so dass die Moleküle stärkere Wechselwirkungen miteinander als im Bereich der schwachen Adsorption (Henry-Region) aufweisen. Somit wird das Diffusionsverhalten zusätzlich beeinflusst.

Im *Sättigungsbereich* ist der Permeatfluss von dem feedseitigen Druck nahezu unabhängig. Im Bereich der Sättigung nähert sich die Beladung  $\theta$  auf der Feedseite der Membran Eins an. Dieses Verhalten ist typisch für Gase wie *n*-Butan und CO<sub>2</sub> bei ungefähr 300 K und feedseitigem Druck von 1 bar.<sup>[91, 218, 222, 225]</sup>

Van de Graaf et al.<sup>[226]</sup> kombinierten Gleichung (3-5) und Gleichung (3-6), unter der Annahme von idealem Gasverhalten und Langmuir-Adsorption, und definierten somit der Fluss durch eine Zeolithmembran im Fall von Oberflächendiffusion (Gleichung (3-18)) und im Fall von aktiviertem Gastransport (Gleichung (3-19)).

$$J_i^s = D_{MSi}^s q_{sät_i} \rho \nabla \ln(1 - \theta_i), \text{ mit } D_{MSi}^s = D_i^{s,0} \exp\left(\frac{-E_d^s}{RT}\right) \quad (3-18)$$

$$J_i^g = -\frac{1}{RT} D_{MSi}^g \nabla p_i, \text{ mit } D_{MSi}^g = l \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_i}} \exp\left(\frac{-E_d^g}{RT}\right) \quad (3-19)$$

Weiterhin wurde die Theorie von Xiao und Wie<sup>[217]</sup> erweitert, indem angenommen wurde, dass die beiden Transportmechanismen additiv sind.<sup>[187, 223, 226]</sup>

$$J_i = J_i^s + J_i^g \quad (3-20)$$

Also bei gegebener Temperatur und Beladung werden sowohl die Oberflächendiffusion als auch der aktivierte Gastransport zu dem Gesamtfluss beitragen, wie in Gleichung (3-20) gezeigt.

### Mischungspermeation

Laut Bakker et al.<sup>[187]</sup> erfolgt der Transport von leichten Kohlenwasserstoffen (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) durch die Zeolithschicht im Temperaturbereich bis ca. 370 K mittels Oberflächendiffusion. Das verallgemeinerte Maxwell-Stefan Modell zur Beschreibung der Diffusion eines Gemisches durch eine mikroporöse Membran<sup>[183, 225, 227-230]</sup> lässt sich für den Fall der Oberflächendiffusion<sup>[231, 232]</sup> wie folgt darstellen:

$$-\frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=2}^n \frac{\theta_i J_i^s - \theta_j J_j^s}{q_{sät_i} q_{sät_j} \rho D_{MSij}^s} + \frac{J_i^s}{q_{sät_i} \rho D_{MSi}^s} \quad (3-21)$$

mit  $i=1, 2, \dots, n$

$$\frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \nabla \theta_i \quad \text{und} \quad \Gamma_{ij} = \frac{\theta_i}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \theta_j}$$

In der Region der starken Adsorption und hohen Beladungen weisen die Moleküle starke Wechselwirkungen miteinander auf, anders als im Bereich der schwachen Adsorption (Henry-Region) und beeinflussen somit das Diffusionsverhalten. Die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten  $i$  und  $j$  sind durch  $D_{MSij}^S$  der M-S Diffusionskoeffizienten gegeben.  $D_{MSi}^S$  ist wiederum der korrigierte Diffusionskoeffizient, der die Wechselwirkungen der Komponente  $i$  mit der Zeolithwand wiedergibt.  $J_i^S$  und  $J_j^S$  sind die Permeatflüsse der Komponente  $i$  bzw. Komponente  $j$  in  $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$ .

Für die Modellierung der Permeatflüsse von binären Systemen wurde in der Literatur das vereinfachte Modell<sup>[225, 231, 233, 234]</sup> vorgeschlagen, welches die Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülen nicht berücksichtigen, da die die Wechselwirkungen mit der Zeolithwand maßgeblich sind:

$$J_1^S = -\rho q_{\text{sät},1} \left( \frac{D_{MS1}^S}{1 - \theta_1 - \theta_2} \right) [(1 - \theta_2) \nabla \theta_1 + \theta_1 \nabla \theta_2] \quad (3-22)$$

$$J_2^S = -\rho q_{\text{sät},2} \left( \frac{D_{MS2}^S}{1 - \theta_1 - \theta_2} \right) [(1 - \theta_1) \nabla \theta_2 + \theta_2 \nabla \theta_1] \quad (3-23)$$

Diese Art von Diffusion wird von Krishna et al.<sup>[228]</sup> als „single file“ Diffusion bezeichnet. Charakteristisch für die „single file“ Diffusion ist, dass die beiden Moleküle einander in den Kanäle nicht „überholen“ können.<sup>[235]</sup> Jedoch, für MFI-Zeolithe wird angenommen, dass Moleküle in den Kreuzungen zwischen zwei Poren ihre Positionen zueinander wechseln können. Laut van de Graaf et al.<sup>[231]</sup> lässt sich die Permeation eines binären Gemisches bestehend aus einer schnellen, schwach absorbierenden Komponente und einer langsamen, stark absorbierenden Komponente durch eine Zeolithmembran mittels des vereinfachten Modells nicht korrekt beschreiben. Um eine realistische Vorhersage der Permeatflüsse zu erhalten, müssen auch die Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten  $i$  und  $j$  ( $D_{MSij}^S$ ) berücksichtigt werden. Hierbei gilt die nachfolgende Gleichung für die Berechnung des Permeatflusses:

$$J_1^S = -\rho q_{\text{sät}} \frac{D_{MS1}^S}{(1 - \theta_1 - \theta_2)} \frac{\left[ (1 - \theta_2) + \theta_1 \frac{D_{MS2}^S}{D_{MS12}^S} \right] \nabla \theta_1 + \left[ \theta_1 + \theta_2 \frac{D_{MS2}^S}{D_{MS12}^S} \right] \nabla \theta_2}{\theta_2 \frac{D_{MS1}^S}{D_{MS12}^S} + \theta_1 \frac{D_{MS2}^S}{D_{MS12}^S} + 1} \quad (3-24)$$

Analogerweise zur Gleichung (3-24) wird auch der Fluss der zweiten Komponente  $J_2^S$  gegeben. Zur Berechnung der Wechselwirkungskoeffizient  $D_{12}$  hat Krishna et al.<sup>[227, 228]</sup> die so genannte Vignes Korrelation vorgeschlagen:

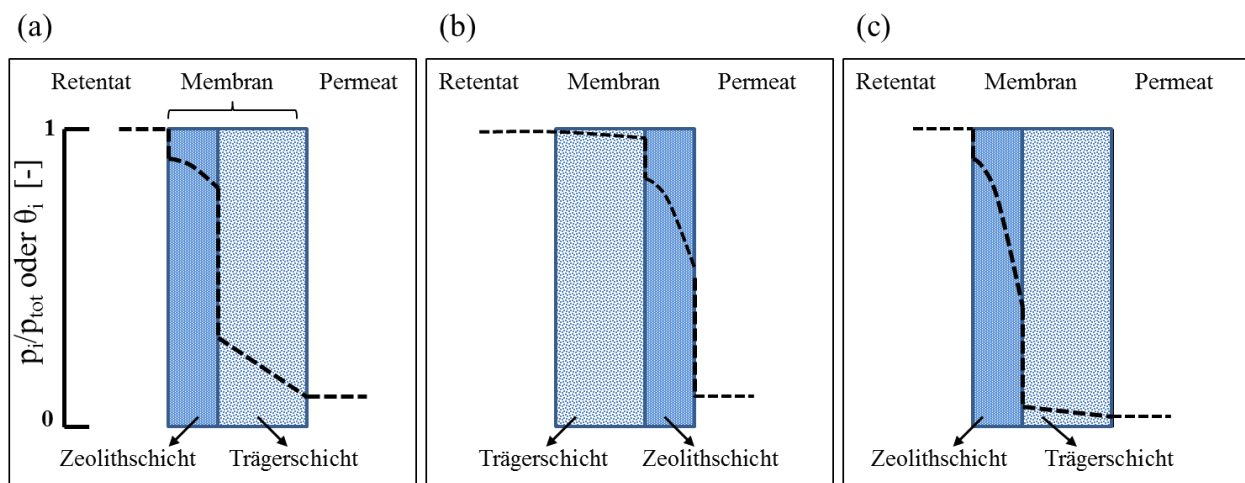
$$D_{MS_{12}}^S = D_{MS_1}^{\theta_1/(\theta_1+\theta_2)} D_{MS_2}^{\theta_2/(\theta_1+\theta_2)} \quad (3-25)$$

### 3.6 Experimentelle Konfigurationen zur Permeationsmessungen

Für die Untersuchung der Einzel- bzw. Mischungspermeation durch eine Membran wurden in der Literatur oft verschiedene experimentelle Konfigurationen verwendet. Die erste Methode bezieht sich auf die Verwendung von Druckgradienten über die Membran, die entweder durch Überdruck auf der Feedseite oder durch Unterdruck auf der Permeatseite realisiert werden können.<sup>[176, 236-238]</sup> Zudem erlaubt diese Konfiguration kontinuierliche und diskontinuierliche Prozessführung. Der absolute Druckabfall über die Membran kann sich jedoch nachteilig auf die Permeation im Fall von Membrandefektstellen auswirken, da dabei mit dem zusätzlichen Beitrag eines viskosen Flusses zu rechnen ist. In einer weiteren Variante kann ein Konzentrationsgradient über die Membran bei gleichem Gesamtdruck auf Feed- und Permeatseite eingestellt werden. In dem sogenannten Wicke-Kallenbach-Modul (W-K) werden die beiden Seiten der Membran bei Atmosphärendruck gehalten und Sweepgas (am häufigsten Argon, Helium, Stickstoff) wird zum Abtransport der permeierenden Komponenten verwendet.<sup>[171, 239, 240]</sup> Noble et al.<sup>[241, 242]</sup> haben die beiden Konfigurationen verglichen und für die Trennung von  $H_2/n\text{-}C_4H_{10}$ -Gemischen höhere Selektivitäten unter Anwendungen unterschiedlicher Drücke zwischen Feed- und Permeatseite der Membran berichtet. Die Anwendung von Sweepgas bewirkt zudem, dass das Permeationsverhalten der feedseitigen Komponente aufgrund von Rückdiffusion zusätzlich beeinflusst wird und sich somit negativ auf die Selektivität auswirkt.<sup>[226, 243]</sup> Zur Messung von Einzelgasen wird oft die diskontinuierliche Batch-Konfiguration verwendet.<sup>[180, 244]</sup> Dabei wird auf der Feedseite bei geschlossener Retentatseite einen Anfangsdruck angelegt und die Gaszufuhr abgeschaltet. Die Permeation des jeweiligen Gases wird dann von dem Druckabfall im Feed bei Anlegen von Vakuum im Permeatraum bestimmt.

Die meisten Zeolithmembranen sind trägergestützte Membranen, d.h. eine dünne Zeolithschicht aufgebracht auf einem porösen Träger. In der Regel weist der Träger selbst keinen großen Widerstand für die Gaspermeation auf. Der Widerstand kann jedoch während der Permeation nicht komplett vernachlässigt werden, da der Druck auf der Grenzoberfläche ( $p_{GO}$ ) zwischen der Trennschicht und dem Träger größer als der Permeatdruck ( $p_{perm.}$ ) ist.<sup>[65]</sup> Diese Situation ist schematisch in Abbildung 3-3 a) dargestellt. Laut Burggraaf et al.<sup>[223]</sup> ist dieser

Druckunterschied für leicht adsorbierende Gase nicht entscheidend, führt aber bei stark adsorbierenden Gasen außerhalb der Henry-Region zu geringeren Permeatflüssen. Die Beladung an der Grenzfläche zwischen der Trennschicht und dem Träger wird in der Regel von  $p_{perm.}$  bestimmt. Ein geringer Anstieg von  $p_{GO}$  über  $p_{perm.}$  wird aber die Beladung signifikant erhöhen und dadurch den Permeatfluss vermindern. Um  $p_{GO}$  und  $p_{perm.}$  möglichst gering zu halten, haben dieselben Autoren die Anwendung von permeatseitiger Absaugung (Vakuum) als trenneffektiver im Vergleich zu der permeatseitiger Spülung mit Sweepgas vorgeschlagen. Die Konzentrationsprofile im Fall eines Batchexperimentes mit Vakuum auf der Permeatseite sind schematisch in Abbildung 3-3 c) dargestellt.



**Abbildung 3-3:** Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten durch eine trägergestützte Zeolithmembran nach Referenz [226]; **a)** W-K Experiment, Zeolithschicht der Feedseite zugewandt; **b)** W-K Experiment, Zeolithschicht der Permeatseite zugewandt; **c)** Batchexperiment mit Vakuum auf der Permeatseite.

Wenn die Zeolithschicht der Permeatseite zugewandt war, wie in Abbildung 3-3 b) gezeigt, wurde verbesserte Einzelgaspermeation, z. B. für Propan<sup>[226]</sup> detektiert. Der Grund lag mithin darin, dass auf diese Weise erhöhte Konzentrationsgradienten über die Membran gewährleistet werden können. Nichtsdestotrotz wurde kompletter Verlust der Membranselektivität für Gemischgasexperimente mit Methan und Ethan berichtet.<sup>[175]</sup> Der durch den Träger ermittelte Widerstand steigt um den Faktor 3 bis 4 an, wenn die Trägerschicht der Feedseite zugewandt ist. Dies wirkt sich auf die erzielbare Selektivität negativ aus und das trotz der Tatsache, dass die Zeolithschicht immer noch die gleiche Selektivität aufweist. Dieses Verhalten wurde Konzentrationspolarisation-Effekten an der Zeolith-Träger-Grenzfläche zugeschrieben, welche als Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente an der Membranoberfläche

definiert sind.<sup>[50]</sup> Der Widerstand des Trägers beeinflusst also die Gaspermeation durch die Membran bzw. die Beladungen auf der Permeatseite und verändert deren Selektivität.<sup>[245, 246]</sup>

### 3.7 MFI-Membranen für Gastrennungsoperationen

Für den Transport und die Selektivität einer Membran sind die Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit dem Zeolithen entscheidend, so dass auch hier die Trennung von Adsorptions- und Diffusionseinflüssen gesteuert ist.

Die hohe Adsorptionsaffinität einer Silikalith-Membran zu CO<sub>2</sub> steuert dessen bevorzugte Permeation bei und stellt somit die Anwendbarkeit der Membran für die Trennung von CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemischen heraus.<sup>[247]</sup> Eine Temperaturerhöhung wirkt sich jedoch hierbei negativ auf die Selektivität aus, da die kompetitive Adsorption nachlässt und die Permeation von CH<sub>4</sub> zunimmt.<sup>[248]</sup> Die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen basiert auf der bevorzugten Adsorption des höheren Kohlenwasserstoffs gegenüber den Leichterem.<sup>[175, 249]</sup>

Die prinzipielle Anwendbarkeit von Silikalith-Zeolithmembranen für die Aufbereitung von Erdgas wurde bereits von Arruebo et. al.<sup>[237]</sup> unter Berücksichtigung von verschiedenen Arbeitsbedingungen aufgezeigt. Die höheren Kohlenwasserstoffe wurden infolge der bevorzugten Adsorption mit befriedigender Selektivität von Methan abgetrennt, sogar bei geringen Konzentrationen ähnlich wie im natürlich vorkommenden Erdgas. Bei Atmosphärendruck auf beiden Seiten der Membran und Sweepgas auf der Permeatseite zum Abtransport der permeierenden Moleküle wurden *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> Selektivitäten von ungefähr 6 erreicht. Es wurde weiterhin gezeigt, dass die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> Selektivitäten unter denen von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub> und diese wiederum unter den *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> Selektivitäten lagen. Dieses Verhalten lässt sich mit der stärkeren Adsorption von *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gegenüber den leichteren Alkanen erklären, da die Adsorptionsfähigkeit mit zunehmender Molmasse der Kohlenwasserstoffe ansteigt. Während der jeweiligen Untersuchungen bewirkte die Anwendung von größeren transmembranen Druckunterschieden dramatische Reduzierung der Trennfaktoren mit Werten unter 2.

Im Gegensatz dazu konnte vor Kurzem der positive Effekt des ansteigenden Feeddruckes auf die Trennleistung von MFI-Membran von Wohlrab et al.<sup>[152]</sup> demonstriert werden. Bei einer Druckdifferenz von 10 bar und bei 298 K wurden *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> Trennfaktoren von ca. 6 und Permeatflüsse von ca. 400 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> erreicht. Eine Temperaturerhöhung auf 348 K bewirkte einen weiteren mit dem Druck einhergehenden linearen Anstieg des Trennfaktors von ca. 2 bei Δp = 1 bar auf bis ca. 14 bei Δp = 10 bar, kombiniert mit einem kontinuierlichen Anstieg des

Gesamtflusses auf bis zu  $1000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ . Die erzielten Ergebnisse wurden auf die mechanisch stabilisierten, defektarmen MFI-Schichten und somit einer optimierten MFI-Membran in Bezug auf Selektivität zurückgeführt.

Durch die gezielte Anwendung dieser druckstabilen MFI-Zeolithmembranen soll in der vorliegenden Arbeit die technologische Möglichkeit zur Erdgaskonditionierung in Abhängigkeit verschiedener Arbeitsbedingungen darunter Druck, Temperatur, Feedfluss und Feedzusammensetzung abgeleitet werden.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Als Alternative zu konventionellen Verfahren der Erdgaskonditionierung wurden die Aufbereitungen an MFI-Zeolithmembranen experimentell systematisch untersucht und die Ergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt. Dabei werden auch charakteristische Resultate der durchgeführten Untersuchungen dargestellt, um die Membranleistung in Abhängigkeit der Prozessparameter – Feed- und Permeatdruck, Temperatur, Feedzusammensetzung und Volumenstrom bewerten zu können und somit die Anwendbarkeit der MFI-Membranen für das zugrunde liegende Problem zu beurteilen.

### 4.1 Vorabbetrachtung

Für die Gastrennexperimente wurden MFI-Zeolithmembranen MFI<sub>48h</sub> nach dem Zweischrittverfahren laut der Synthesevorschrift von Wohlrab et al.<sup>[152]</sup> hergestellt. Die genaue Beschreibung der Vorgehensweise für die Präparation von defektfreien und druckstabilen MFI-Membranen mit einem Si/Al-Verhältnis von 270 auf porösen, röhrenförmigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern ist im Anhang A1.1.1 detailliert beschrieben. Auf die Techniken zur Membrancharakterisierung, den Permeationsversuchsstand und die Vorgehensweise zur Durchführung der Permeationsexperimente wird in den Kapiteln A1.1.2 und A1.1.3 näher eingegangen, wobei die Bewertungsparameter zur Bestimmung der Wirtschaftlichkeit einer Membran und die dazu gehörigen Berechnungsschritte im Anhang A1.1.4 zusammengefasst sind.

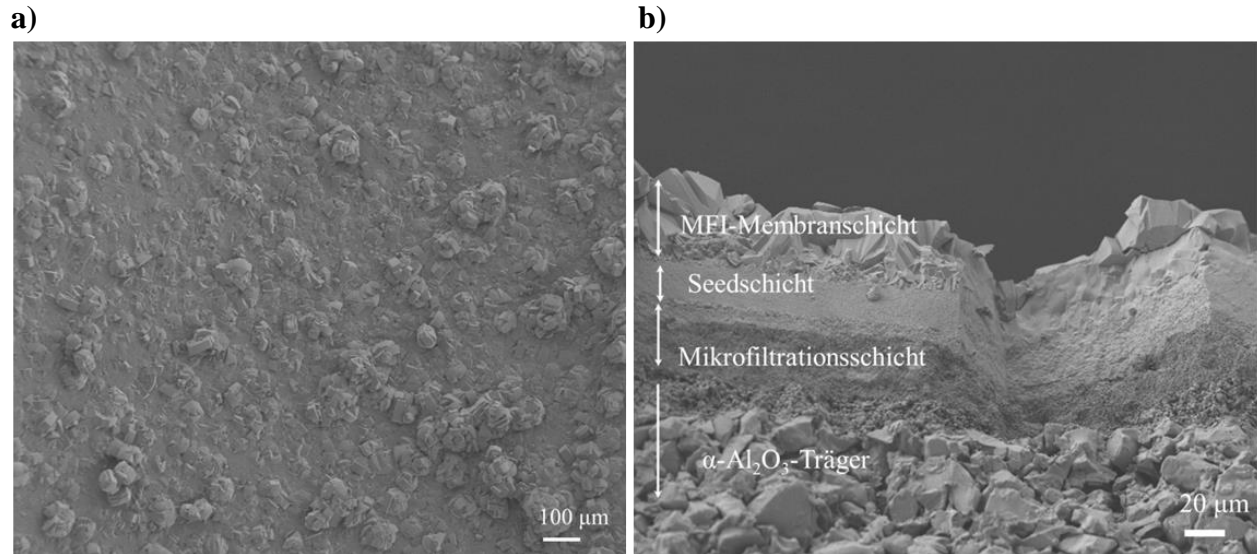
#### 4.1.1 Charakterisierung der Membran MFI<sub>48h</sub>

Im Vorfeld der Permeationsmessungen wurde die Membran MFI<sub>48h</sub> mittels Rasterelektronenmikroskopie und Einzelgaspermeation in Batch-Konfiguration charakterisiert.

##### *Rasterelektronenmikroskopie*

Abbildung 4-1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Membranoberfläche und des Querschnitts der Membran MFI<sub>48h</sub>. Während der hydrothermalen Synthese erfolgte eine vollständige Belegung der Innenseite des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohrmembranträgers mit miteinander verwachsenen MFI-Kristallen, wie in Abbildung 4-1 a) aufgezeigt. Es wird auffällig, dass auf dem makroporösen keramischen Korundträger, welcher über eine abschließende

Mikrofiltrationsschicht verfügt, zwei Schichten unterschiedlichster Funktion aufgebracht worden sind (Abbildung 4-1 b)).



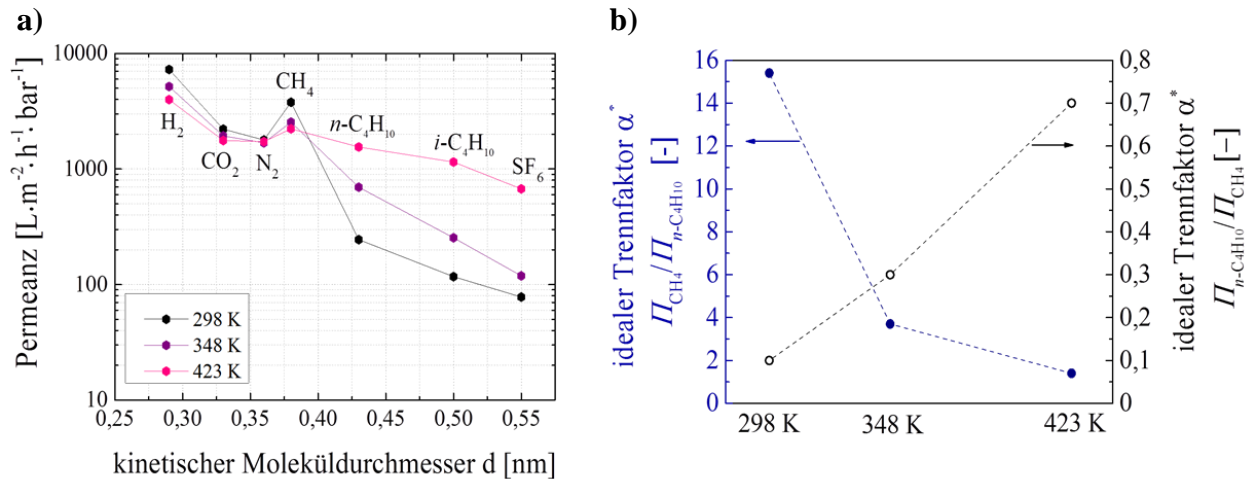
**Abbildung 4-1:** REM-Aufnahmen der MFI<sub>48h</sub>-Zeolithmembran: **a)** Membranoberfläche, **b)** Membranarchitektur mit MFI-Membranschicht, Seedschicht aus Silikalith und Mikrofiltrationsschicht auf porösem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger.

Zunächst lässt sich eine Seedschicht mit Schichtdicke von ca. 20 µm erkennen, welche der Membran mechanische Stabilität verleiht und zudem auch ein gleichmäßiges Wachstum der eigentlichen Trennschicht erlaubt. Nach der hydrothermalen Kristallisation im Autoklaven resultiert eine geschlossene, dicht verwachsene MFI-Membran auf der Seedschicht mit einer Schichtdicke von ca. 40 µm, wie dies in Abbildung 4-1 b) zu sehen ist. Anhand der optischen Untersuchungen konnte die Herstellung von defekt- und rissfreien Membranen bestätigt werden.

### **Einzelgasmessungen**

Die Membran MFI<sub>48h</sub> wurde weiterhin mittels Einzelgasmessung untersucht, wobei sie mit den Einzelgasen H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und SF<sub>6</sub> (mit kinetischen Durchmessern<sup>[250, 251]</sup>:  $d_{H_2} = 0,29 \text{ nm}$ ,  $d_{CO_2} = 0,33 \text{ nm}$ ,  $d_{N_2} = 0,36 \text{ nm}$ ,  $d_{CH_4} = 0,38 \text{ nm}$ ,  $d_{n-C_4H_{10}} = 0,43 \text{ nm}$ ,  $d_{i-C_4H_{10}} = 0,50 \text{ nm}$  und  $d_{SF_6} = 0,55 \text{ nm}$ ) beaufschlagt wurde, währenddessen auf der Permeatseite Vakuum gezogen wurde. Die experimentellen Untersuchungen wurden bei 298 K, 348 K und 423 K durchgeführt. Die daraus resultierenden Permeanzen für die jeweiligen Einzelgase sind in Abbildung 4-2 a) dargestellt, wobei im Fall des kleinsten und leichtesten Moleküls H<sub>2</sub> die höchste Permeanz zu erkennen ist. Mit zunehmendem kinetischem Durchmesser  $d$  bzw. mit stärker werdender Wechselwirkung des Einzelgases mit der MFI-Membran ist eine

sinkende Permeanz zu beobachten. Bei den kleineren Molekülen mit einem kinetischen Durchmesser bis 0,4 nm sinken die Einzelgaspermeanzen mit der Temperatur ab. Bei den Molekülen mit einem Durchmesser größer als 0,4 nm ist hingegen eine Erhöhung der Permeanz des jeweiligen Gases mit zunehmender Temperatur ersichtlich. Im Fall der beiden Gase  $\text{CH}_4$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , welche für die vorliegende Arbeit relevant sind, ergibt sich eine höhere Permeanz für  $\text{CH}_4$  als für  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , wie bereits in anderen Arbeiten gezeigt.<sup>[249, 250]</sup>



**Abbildung 4-2:** Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessungen: **a)** erzielbare Permeanzen an einer MFI<sub>48h</sub>-Zeolithmembran bei jeweils 298 K, 348 K und 423 K und **b)** ideale Trennfaktoren für  $\text{CH}_4$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  gegeben als  $\Pi_{\text{CH}_4}/\Pi_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$  und  $\Pi_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}/\Pi_{\text{CH}_4}$ .

Anhand der in Abbildung 4-2 b) gezeigten idealen Trennfaktoren  $\alpha^*$  (Permselektivität) wäre eine bevorzugte Trennung von  $\text{CH}_4$  mit  $\alpha^*_{\Pi_{\text{CH}_4}/\Pi_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}} = 15,4$  bei 298 K zu erwarten, wobei die entsprechende Permselektivität mit der Temperatur stark abnimmt. Bei der Trennung von Gasgemischen mit einer stark adsorbierenden Komponente erfolgt jedoch die Trennung durch die bevorzugte Adsorption dieser Komponente in den Wänden der MFI-Zeolithporen, so dass eine Blockade der Poren für die Permeation der anderen nicht adsorbierenden Komponente zustande kommt.<sup>[247, 252]</sup> Das Permeationsverhalten wird folglich im Gegensatz zu den Einzelgasmessungen zugunsten der adsorbierenden Komponente umgekehrt. Daher muss die Trennleistung der Membran immer durch Gasgemischen ausgewertet werden.

#### 4.1.2 Wechselwirkungen von $n$ -Butan/Methan-Mischungen mit dem MFI-Porensystem

Um realistische Adsorptionsisothermen für das zu untersuchende Alkangemisch in einem breiten Druck- und somit Anwendungsbereich zu berechnen und dadurch detaillierte Einblicke in

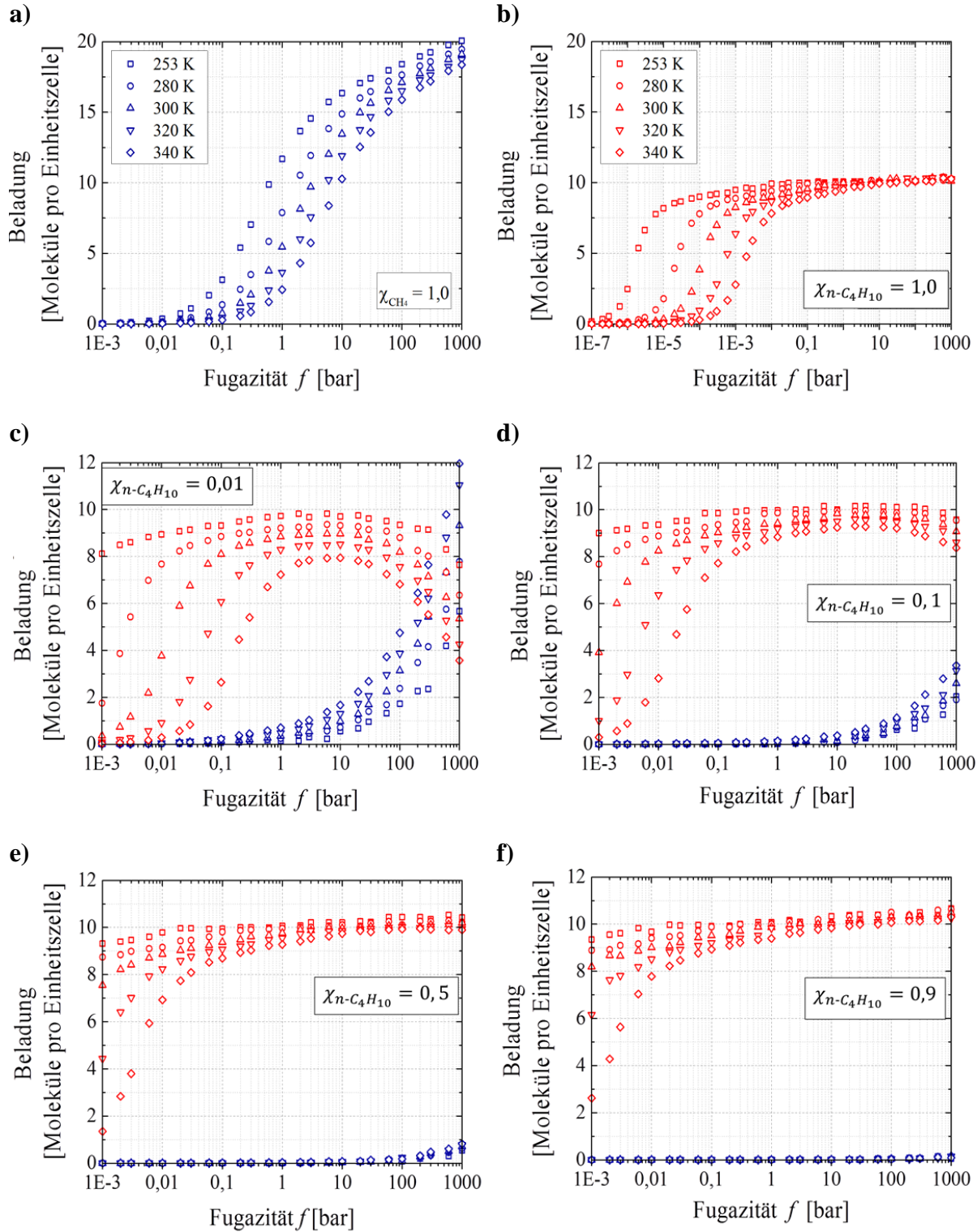
dessen Adsorptionsverhalten zu erwerben, wurden CBMC Simulationen<sup>1</sup> durchgeführt. Hierzu kam ein detailliertes atomares Wechselwirkungsmodells der aluminiumfreien MFI-Matrix und der beiden Moleküle Methan und *n*-Butan, als vereinfachtes Erdgasmodellgemisch zum Einsatz. Die Simulationen wurden im großkanonischen Ensemble realisiert, in dem das chemische Potential der adsorbierten Spezies und die Temperatur vorab fixiert wurden. Für alle Simulationen wurde der BIGMAC<sup>[253]</sup> Simulationscode eingesetzt. Um das chemische Gleichgewicht zu gewährleisten, ist der erfolgreiche Austausch von Teilchen mit einem virtuellen Reservoir erforderlich. In den vorliegenden Simulationen wurde ein flexibles Alkan derart Atom für Atom aufgebaut, so dass "freie" Hohlräume im Zeolith gefunden wurden. Eine detailliertere Beschreibung des CBMC Verfahrens ist in Referenz [254] gegeben. Das hier verwendete Wechselwirkungspotential wurde speziell auf die Zeolith/Alkan-Wechselwirkungen von Dubbeldam et al.<sup>[255]</sup> angepasst und behandelt somit den Zeolith als starr und CH<sub>n</sub>-Gruppen von Alkanen als "Einheitsatome" mittels Lennard-Jones-Wechselwirkungszentren. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf Simulationen, bestehend aus 3 x 10<sup>5</sup> Monte Carlo Zyklen, wobei nur die letzten 5 x 10<sup>4</sup> Schritte für die Auswertung verwendet wurden. Die anhand der CBMC Simulationen berechneten Adsorptionsisothermen in MFI-Zeolith können durch das dual-site Langmuir-Isothermenmodell (siehe Gleichung (3-3)) beschrieben werden.<sup>[201]</sup>

In Abbildung 4-3 sind die berechneten Adsorptionsisothermen im Temperaturbereich von 253 K bis 340 K für die Reinkomponenten Methan  $\chi_{CH_4} = 1,0$  und *n*-Butan  $\chi_{n-C_4H_{10}} = 1,0$  und für verschiedene Gaszusammensetzungen ( $\chi_{n-C_4H_{10}}$  in Methan) dargestellt. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle ist auf eine Einheitszelle MFI mit molarem Verhältnis Si<sub>96</sub>O<sub>192</sub> bezogen.<sup>[143]</sup>

Die Adsorptionsisothermen von Methan entwickeln sich durch einen sehr breiten Druckbereich von 0,01 bar bis 1000 bar, wobei sich eine allgemeine Temperaturabhängigkeit offenbart: mit zunehmender Temperatur nimmt die jeweilige Beladung in der Einheitszelle MFI ab. Die Adsorption von *n*-Butan tritt hingegen bei deutlich niedrigerem Druck auf und ist wesentlich steiler in einem kleineren Druckbereich, was auf die starke Wechselwirkung von *n*-Butan mit der MFI-Struktur zurückzuführen ist. Die entsprechende Beladung von *n*-Butan in der Einheitszelle nimmt ebenfalls mit der Temperatur ab.

---

<sup>1</sup> Die Berechnungen wurden im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Projektes im Schwerpunktprogramm SPP 1570 mit der Gruppe von Dr. Dietmar Paschek an der Universität Rostock durchgeführt.



**Abbildung 4-3:** Großkanonische Monte-Carlo-Simulation: Adsorptionsisothermen berechnet für die reinen Komponenten **a)** Methan  $\chi_{CH_4} = 1,0$  und **b)**  $n$ -Butan  $\chi_{nC_4H_{10}} = 1,0$  sowie für Gaszusammensetzung mit **c)**  $\chi_{nC_4H_{10}} = 0,01$ , **d)**  $\chi_{nC_4H_{10}} = 0,1$ , **e)**  $\chi_{nC_4H_{10}} = 0,5$  und **f)**  $\chi_{nC_4H_{10}} = 0,9$  in Methan in der orthorhombischen Einheitszelle MFI ( $Si_{96}O_{192}$ , Gitterkonstanten:  $a = 20,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,90 \text{ \AA}$  und  $c = 13,38 \text{ \AA}$ <sup>[143]</sup>).

Bei einem Druck von 1 bar ist eine nahezu vollständige Porenfüllung, also Sättigungsbeladung mit ca. 10 Molekülen *n*-Butan pro Elementarzelle MFI nahezu unabhängig von der Temperatur erreicht. Dem entgegen, passen aufgrund der geringeren Größe von Methan bis zu 20 Methanmoleküle in eine Einheitszelle MFI (z.B. bei 1000 bar und Temperatur von 253 K).

Anhand der in Abbildung 4-3 c) – f) dargestellten Mischungsadsorptionsisothermen kann die bevorzugte Adsorption von *n*-Butan während der kompetitiven Adsorption über breitem Temperatur-, Druck- und Zusammensetzungsbereich der Alkanmischung gezeigt werden. Somit konnte die prinzipielle Machbarkeit der membrangestützten Trennung für Temperaturen zwischen 253 und 340 K, Drücken über 100 bar sowie eines weiten Zusammensetzungsbereiches zwischen  $\chi_{CH_4} = 0,01$  und 0,9 in Methan belegt werden.

Aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen wird sogar bei der Zusammensetzung mit  $\chi_{n-C_4H_{10}} = 0,01$  (als „trockenes“ Erdgas bezeichnet) zunächst *n*-Butan bevorzugt bei sehr niedrigem Druck adsorbiert. Die Beladung von *n*-Butan ist im beschriebenen Druckbereich jedoch stark temperaturabhängig. Ab einem Druck von ca. 1 bar ist bereits eine Sättigung erkennbar, wobei sich die Adsorptionskapazität im jeweiligen Temperaturbereich von 253 K bis 340 K von ungefähr 10 auf 7 Moleküle *n*-Butan pro Einheitszelle MFI reduziert. Die Beladung von Methan nimmt hingegen mit ansteigender Temperatur leicht zu. Bei Drücken oberhalb von 10 bar steigt die Beladung an Methan in der Einheitszelle deutlich an, während die Beladung von *n*-Butan leicht abfällt.

Da die Methanmoleküle eine effektivere Ausnutzung des vorhandenen Volumens, vorwiegend infolge der Entropie-Effekte<sup>[203]</sup> gewähren, kehrt sich das Verhalten bei sehr hohen Drücken von über 100 bar um, so dass in diesem Bereich Methan zugunsten von *n*-Butan adsorbiert wird. Ähnliches Verhalten wurde auch für C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub>- und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemische berichtet.<sup>[214, 232]</sup> Krishna et al. <sup>[256]</sup> differenzierte zwischen Molekülgröße-Entropie-Effekte (*engl.: size entropy effects*) und Konfigurations-Entropie-Effekte (*engl.: configurational entropy effects*). Die Molekülgröße-Entropie-Effekte entstehen aufgrund von Unterschieden in der Sättigung der reinen Komponenten. Moleküle mit einer kleinen Anzahl von C-Atomen, also mit einer kleinen Molekülgröße, sind dadurch begünstigt, da sie bei hohen Beladungen eine effektivere Ausnutzung der Adsorptionsplätze erlauben.<sup>[257]</sup> Die Konfigurations-Entropie-Effekte sind hingegen bei Alkangemischen mit derselben Anzahl von C-Atomen von Bedeutung. Dabei

ist der Verzweigungsgrad des Alkans entscheidend und die Adsorptionsstärke ist wie folgt: lineare Alkane > Monomethyl-Alkane > Dimethyl-Alkane.<sup>[232, 256]</sup>

Für die anderen *n*-Butan-Konzentrationen im Ausgangsgemisch, bei  $\chi_{n-C_4H_{10}} = 0,1 - 0,9$ , wird wiederum eine Sättigung bei etwa 1 bar erreicht, welche sich in einem breiteren Druckbereich gegenüber Methan behauptet. In dem Sättigungsbereich lässt der Temperatureinfluss mit zunehmender Konzentration von *n*-Butan im Ausgangsgemisch nach. Zudem wird die Methanadsorption mit zunehmender Konzentration von *n*-Butan vernachlässigbarer. Dies bedeutet, dass die Trennung von Alkanen mittels MFI-Zeolithmembranen, beruhend auf der stärkeren Adsorption des höheren Alkans (*n*-Butan) in den intrakristallinen Poren des Zeoliths gegenüber dem niederen Alkan (Methan), stattfinden kann.

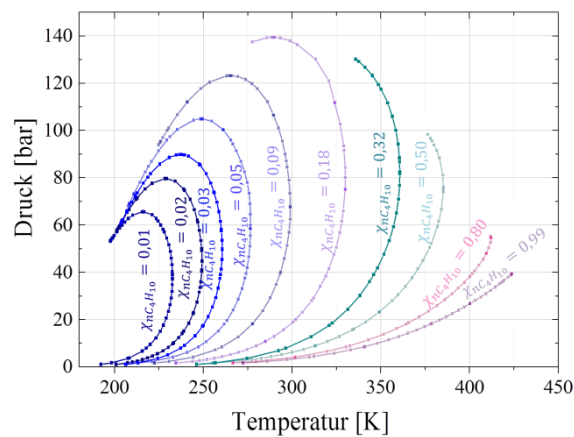
#### 4.1.3 Taupunktverhalten von *n*-Butan/Methan-Mischungen

Angesichts der Tatsache, dass im unaufbereiteten Erdgas neben Methan auch höhere Kohlenwasserstoffe vorliegen, können durch Änderung der physikalischen Parameter Druck und Temperatur Erdgaskondensate entstehen, die beim Transport des Gases zu Betriebsstörungen sowie Anlagenausfällen führen können.<sup>[14]</sup> Um den Anforderungen der brenntechnischen Kenndaten sowie der Bereitstellung eines transportfähigen Gemisches zu genügen, wird die Erdgasqualität nach der Förderung durch Konditionierung und weiteren Aufbereitungsschritten, die im Kapitel 2.1 beschrieben worden sind, gewährleistet. Generell, tritt eine Gasverflüssigung durch Unterschreitung des Kohlenwasserstofftaupunktes auf. Dabei versteht man unter dem Begriff Kohlenwasserstofftaupunkt den Druck oder die Temperatur, bei denen ein Bestandteil von Kohlenwasserstoffen in einem Erdgasgemisch eine Phasenänderung erfährt, d. h. ein Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand stattfindet.<sup>[20, 258]</sup> In Rohgasen besitzen langkettige Alkane einen höheren Taupunkt als kurzkettige Alkane, so dass die Taulinienposition in einem Temperatur-Druck-Diagramm stark von der Fraktion des Kohlenwasserstoffs mit dem höchsten Siedepunkt abhängig ist, auch wenn dieser im Erdgas nur in Spuren enthalten ist.<sup>[14]</sup> Daher ist in der Praxis die präzise Bestimmung der genauen Kohlenwasserstofftaupunkt, vor allem aufgrund seiner relativ starken Abhängigkeit von der Konzentration an höheren Alkanen im Ausgangsgasgemisch schwierig.<sup>[20]</sup>

Aufgrund der oben erwähnten Probleme basierte die Planung der Trennexperimente auf rechnerisch ermittelten Taupunktkurven. Zur Vereinfachung wurden Taupunktkurven für

verschiedene binäre Modellmischungen, bestehend aus Methan und *n*-Butan berechnet. Die Berechnungen der Taupunktkurven bzw. des Phasenverhaltens der binären Alkanmischungen erfolgte mittels der Simulationssoftware Pro/II 8.3 (*Invensys SimSci-Esscor, Invensys Systems GmbH, USA*) gemäß den thermodynamischen Zustandsgleichungen von Soave-Redlich-Kwong.<sup>[259]</sup> Basierend auf den somit ermittelten Taupunktkurven wurden die isobaren und isothermen Kurven für die verschiedenen Gaszusammensetzungen erstellt.

Die Abbildung 4-4 zeigt beispielhaft das Taupunktverhalten von Methan/*n*-Butan-Mischungen, und veranschaulicht zudem die Abhängigkeiten der Taupunkttemperatur vom Druck und von der Konzentration an *n*-Butan im Gasgemisch.



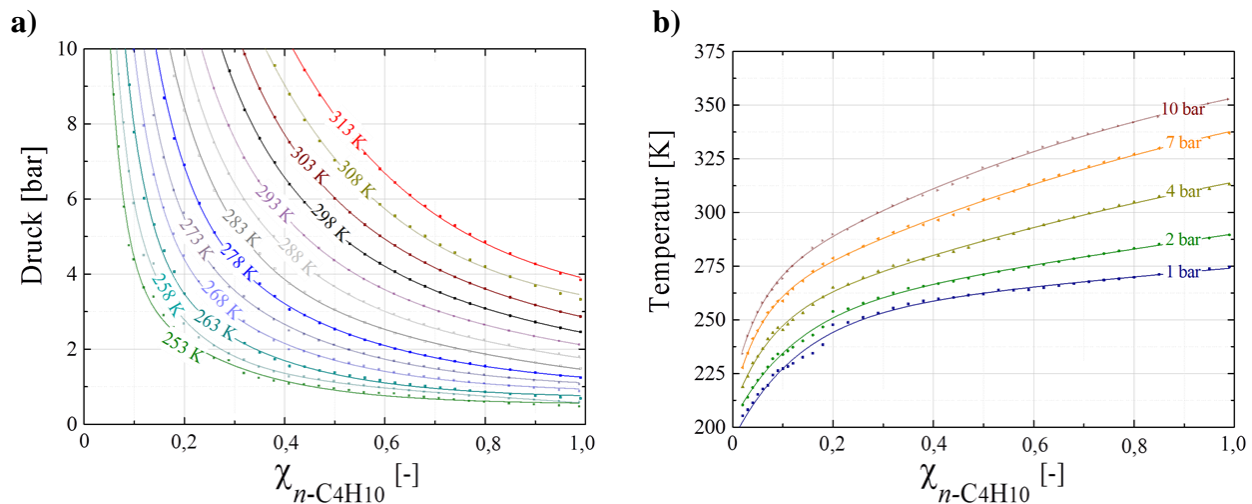
**Abbildung 4-4:** Phasenverhalten von Methan/*n*-Butan Mischungen – simulierte Taupunktkurven für verschiedene molare Verhältnisse von *n*-Butan ( $\chi_{n-C_4H_{10}}$ ) in Methan.

Mit steigendem Methangehalt in den binären Gasgemischen sind entweder niedrige Temperaturen oder höhere Drücke zur Auslösung der Gaskondensation notwendig. Bei hohem Methangehalt in der Mischung sind die Taupunktkurven mit den charakteristischen Phaseneinhüllenden (*engl.: phase envelopes*) von Erdgas vergleichbar.<sup>[14]</sup> Das heißt, bei hohen Temperaturen ist dieses Gemisch einphasig. Jedoch, wenn das Gas abgekühlt wird, erreicht *n*-Butan die Sättigungsgrenze und so tritt die Kondensation auf. Selbst bei einem Verhältnis von 50:50 kann man bei moderaten Bedingungen das typische Verhalten vorfinden, bei der die Formation eines Flüssigkeit-Dampf-Bereiches im Inneren der Phaseneinhüllenden stattfindet.

Wie bereits erwähnt, wurden anhand der berechneten Taupunktkurven isotherme und isobare Phasengrenzen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches abgeleitet, die in Abbildung 4-5 a) und b) für ausgewählte Parameter dargestellt sind. Aus diesen Kurven



können Informationen bezüglich der Prozessparameter abgeleitet werden, bei denen in Gasgemischen, nahe dem Taupunkt, der Ausfall des Alkans erzwungen werden kann.



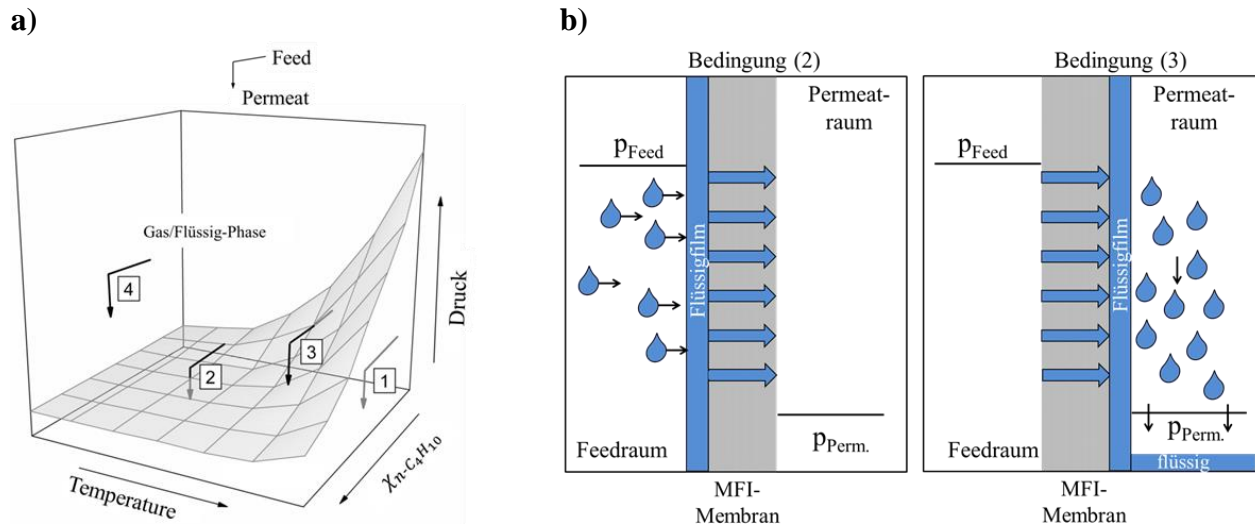
**Abbildung 4-5:** Abgeleitete isotherme und isobare Phasengrenzen in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Gasgemisches: **a)** isotherme  $\chi_{n-C_4H_{10}}$  - p Phasendiagramme bei verschiedenen Temperaturen und **b)** isobare  $\chi_{n-C_4H_{10}}$  - T Phasendiagramme bei verschiedenen Drücken.

Der Einfluss des auf diese Weise erhaltenen Flüssiggases auf die Trennleistung der MFI-Zeolithmembran wurde im Rahmen dieser Arbeit als Sonderfall der Membrantrennung ebenfalls untersucht. Im Weiteren wird darauf im Zusammenhang, auch mit möglichen experimentellen Konfigurationen näher theoretisch eingegangen, wobei die Ergebnisse der begleitend durchgeführten experimentellen Untersuchungen in Kapitel 4.6 zur Diskussion gebracht werden.

#### 4.1.4 Mögliche experimentelle Konfigurationen

Die Prozessbedingungen, wie z.B. Druck, Temperatur, Feedzusammensetzung, Feedvolumenstrom sind wichtige operative Einflussfaktoren, die den Transport durch die Membran beeinflussen und somit die Membranleistung in Bezug auf Trennselektivität und Permeation bestimmen.<sup>[260, 261]</sup> Um das Potential der MFI-Membran für die Trennung von Alkangemischen einzuschätzen, ist die genaue Analyse der optimalen Prozessbedingungen erforderlich. Bezogen auf die Kenntnis des bevorzugten Adsorptionsverhaltens von *n*-Butan in der MFI-Zeolithstruktur (siehe Abbildung 4-3) sowie der Taupunktkurven der Methan/*n*-Butan Gemische (siehe Abbildung 4-5) kann der Einfluss der Adsorption bzw. der Kondensation in Abhängigkeit der Prozessparameter auf die Trennungsleistung der Membran untersucht werden.

Wie in Abbildung 4-6 a) gezeigt wird, können prinzipiell vier archetypische experimentelle Konfigurationen im Hinblick auf die Phasenzusammensetzung des Alkangemisches durchgeführt werden.



**Abbildung 4-6:** Schematische Darstellung der experimentellen Konfigurationen; **a)** Darstellung der Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung: Bedingung (1): Feed<sub>gas</sub>/Permeat<sub>gas</sub>; Bedingung (2): Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas</sub>; Bedingung (3): Feed<sub>gas</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub> und Bedingung (4): Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub>; **b)** schematische Darstellung der auftretenden Kondensation und Verflüssigung bei der Membrantrennung von Alkanen gemäß Bedingung (2) und (3).

Bei einer klassischen Gas/Gas-Trennung sind die beiden Komponenten des Alkangemisches gasförmig (siehe Abbildung 4-6, Bedingung (1)). Selbst nach dem Passieren der Membran sind die permeierten Komponenten bei den auf der Permeatseite eingestellten Bedingungen gasförmig. Hier, in dem einphasigen Bereich sowohl auf der Feed- als auch auf der Permeatseite, wurden die meisten Experimente der Arbeit durchgeführt. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss der transmembranen Druckdifferenz, der Temperatur, sowie der Feedzusammensetzung und des Feedvolumenstroms auf die Trenneffizienz der MFI-Membran beurteilen.

Weiterhin kann das Taupunktverhalten des Methan/*n*-Butan-Gemisches, wobei sich beim Unterschreiten des Taupunktes das höhere Alkan *n*-Butan verflüssigt, während der Membrantrennung vorteilhaft genutzt werden. Hierbei sollte sich eine selektive Adsorptionsschicht aus *n*-Butan *in-situ* bilden und somit eine Diffusionsbarriere für das gasförmige Methan darstellen. In Abhängigkeit der isothermen und isobaren Phasengrenzen

(siehe Abbildung 4-5) sind die drei nachfolgend beschriebenen experimentellen Konfigurationen möglich.

Bei abgesenkten Temperaturen ist zunächst die in Abbildung 4-6 a), Bedingung (2), schematisch dargestellte Situation möglich. Hier besteht das Feed aus gasförmiger und flüssiger Phase (siehe dazu auch Abbildung 4-6, b) Kondensation im Feed). Nach der Durchquerung der Membran führt die auf der Permeatseite herrschende Druckerniedrigung wiederum zu gasförmigen Komponenten.

Bei dem nächsten Beispiel (siehe Abbildung 4-6 a, Bedingung (3)) befindet sich das Feed ausschließlich in dem Gasphasenbereich. Nach dem Passieren der Membran beginnt das angereicherte *n*-Butan zu kondensieren, was zur Bildung einer gasförmigen und flüssigen Phase im Permeat (Abbildung 4-6, b) Kondensation im Permeat) führt.

Zuletzt, bei niedriger Temperatur und hohem Druck (siehe Abbildung 4-6, Bedingung (4)) ist die Situation, dass sich das Methan/*n*-Butan-Gemisch im Feed sowie im Permeat in der zweiphasigen Region befindet.

Kommen wir zu dem in dieser Arbeit diskutierten Trennproblem zurück, kann die Trennung von vereinfachten Erdgas-Modell-Mischungen bestehend aus Methan und *n*-Butan mittels MFI-Zeolith Membran in zwei Richtungen geführt werden. Einerseits in Bezug auf Erdgaskonditionierung, so dass Retentatflüsse nahezu ausschließlich von der bevorzugt adsorbierten Komponente *n*-Butan abgereichert werden. Andererseits in Bezug auf die Anreicherung von Flüssiggas (LPG), so dass Aufkonzentration der höheren Alkane auf der Permeatseite erzielt wird. Die Erfüllung einer der beiden Situationen ist vor allem von den Betriebsbedingungen während des Trennvorgangs abhängig. In diesem Zusammenhang haben frühe Arbeiten von van de Graaf et al.<sup>[175, 226]</sup> gezeigt, dass die experimentelle Konfiguration einen wesentlich größeren Einfluss auf die Membranleistung als die Membranqualität hat. Im Hinblick darauf ist eine genaue Analyse der Prozessbedingungen erforderlich.

## 4.2 Einfluss der transmembranen Druckdifferenz

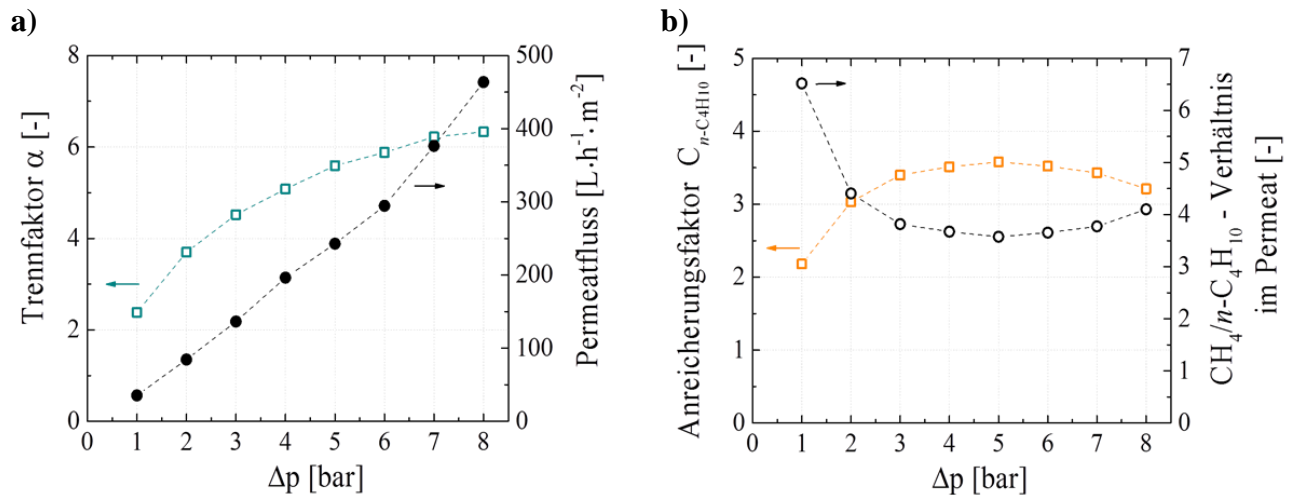
Die Permeation- und Trenneigenschaften von Membranen sind gewöhnlich vom vorherrschenden Druck auf der Retentat- bzw. Permeatseite beeinflusst. Im vorliegenden Fall werden Druckunterschiede insbesondere die Beladung der adsorbierten Moleküle über die Membran beeinflussen, was die Triebkraft der Permeation und somit die Trennleistung steuert. Um dieses Prinzip zu verdeutlichen, wurde experimentell die Auswirkungen des Arbeitsdruckes

auf die Trennung von Alkanmischungen unter der Berücksichtigung zweier Aspekte untersucht: i) ansteigender Feeddruck bei konstantem Permeatdruck und ii) reduzierter Permeatdruck bei konstantem Feeddruck.

#### 4.2.1 Auswirkung feedseitiger Druckvariation auf den Trennprozess

Der Einfluss des Feeddruckes bei konstantem Permeatdruck (1 bar) auf die Trennleistung der MFI-Zeolithmembran MFI<sub>48h</sub> wurde mit einem Gemisch bestehend aus 92 Vol. % Methan und 8 Vol. % *n*-Butan bei einer Temperatur von 298 K erfasst. Laut der in Abbildung 4-5 definierten Phasengrenzen befindet sich das Gasgemisch sowohl im Feedraum als auch im Permeatraum im einphasigen Bereich, so dass hier die Bedingung (1) in Abbildung 4-6 experimentell realisiert ist.

Die Abbildung 4-7 verdeutlicht die Auswirkung des transmembranen Druckunterschieds auf Trennfaktor und Permeatfluss, sowie auf den Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$  und das CH<sub>4</sub>/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-Verhältnis im Permeat.



**Abbildung 4-7:** Einfluss des Feeddruckes auf das Trennverhalten von MFI<sub>48h</sub>: **a)** Darstellung des Trennfaktors  $\alpha$  und des Permeatflusses in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz; **b)** Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$  und CH<sub>4</sub>/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-Verhältnis im Permeat als Funktion der Druckdifferenz. Feedfluss = 6 L·h<sup>-1</sup>; Feedzusammensetzung: 92 Vol. % Methan und 8 Vol. % *n*-Butan; T = 298 K;  $p_{Perm.} = 1$  bar; aktive Permeationsfläche ( $A_M$ ) von  $21 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>; Feed und Permeat sind im einphasigen Bereich (Abbildung 4-6, Bedingung (1)).

Die dargestellte Druckdifferenz ergibt sich jeweils durch Subtraktion des Druckes auf der Permeatseite von dem Druck auf der Feedseite ( $\Delta p = p_{Feed} - p_{Perm.}$ ). Der schrittweise ansteigende Feeddruck bewirkt eine Erhöhung des Trennfaktors  $\alpha$  von 2,4 auf 6,3. Der jeweilige

Permeatfluss steigt entsprechend dazu linear von  $35,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei einem Feeddruck von 2 bar auf  $463,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei einem Feeddruck von 9 bar an. Der positive Effekt des ansteigenden Feeddruckes auf Trennfaktor und Permeatfluss wurde bereits von Wohlrab et al.<sup>[152]</sup> phänomenologisch gezeigt. An dieser Stelle muss jedoch bereits erwähnt werden, dass sich dieses Verhalten laut der in Abbildung 4-3 dargestellten Adsorptionsisothermen anhand des klassischen Maxwell-Stefan-Oberflächendiffusionsmodells (siehe Kapitel 3.5) nicht vollständig erklären lässt. Nach dieser Theorie wäre der Fluss durch die Membran vom konzentrationsunabhängigen Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten und von der Oberflächenbeladung abhängig.<sup>[183]</sup> Betrachtet man jedoch die Adsorptionsisothermen (siehe Abbildung 4-3 d)), wird es tatsächlich ersichtlich, dass eine Druckerhöhung im Bereich von 1 bis 10 bar nur eine geringe Änderung der Adsorptionsbeladung pro Einheitszelle Zeolith hervorruft. In diesem Sinne sollte eine Druckerhöhung keine wesentliche Veränderung des Permeatflusses bewirken, was hier offensichtlich nicht der Fall ist. Die nachfolgenden Ausführungen sollen gewissermaßen das Verständnis des hier beobachteten Verhaltens erlauben.

Zunächst lässt sich das reale Verhalten der MFI-Membran im vorliegenden Fall nicht ausschließlich aus dem Adsorptionsverhalten der MFI-Struktur verstehen. Aufgrund von Defektstellen in der Realstruktur sowie in der Membran könnte eine Drucksteigerung zu einer verstärkten Zunahme des Gastransports führen. Neubauer et al. zogen Nicht-Idealitäten in realen MFI-Zeolithmembranen in Betracht und berechneten die Beladungen von idealen MFI-Zeolithen und Zeolithen mit zusätzlichem 1 nm Nano-Spalt mittels CBMC-Simulationen (Abbildung 6 in Referenz [262]). Dabei wurde ein deutlich verändertes Adsorptionsverhalten berichtet. Bei ca. 1 bar wurde eine Nano-Kondensation mit sprunghaftem Anstieg der Beladungskapazität mit weiterer Erhöhung des Druckes festgestellt. Der in Abbildung 4-7 gezeigten Anstieg des Permeatflusses und Trennfaktors wurde solchen Nicht-Idealitäten zugeschrieben. Jedoch wurde im Kapitel 4.1.1 gezeigt, dass die hergestellten Membranen nur sehr geringe Leckflüsse besitzen, so dass Defektstellen, wie thermisch hervorgerufene Spannungsrisse und Löcher aufgrund unvollständiger Kristallisation, nicht ausschließlich für das beobachtete Verhalten herangezogen werden sollten.

So können darüber hinaus Oberflächen- bzw. Grenzflächeneffekte nicht vernachlässigt werden. Die Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption von *n*-Butan an der externen Oberfläche sind unterschiedlich von den Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption in den Silikalith-Poren, wie von Inzoli et al. gezeigt.<sup>[263]</sup> Daher soll zusätzlich zu der Adsorption im

Volumen des MFI-Einkristalls auch die Adsorption an der externen Oberfläche des MFI-Zeolithen berücksichtigt werden, da diese als Barriere für den Gastransport aufgrund von negativen Oberflächenüberschusskonzentration (*engl.: excess surface concentration*) bzw. Verarmung der Oberfläche an adsorbierten Spezies bei geringem Gasdruck verstanden werden kann.<sup>[263-265]</sup> Der Oberflächenüberschuss, gegeben in Moleküle pro nm<sup>2</sup>, beschreibt den Adsorptionsvorgang eines Stoffes an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen, so dass ein positiver Überschuss, welcher die Oberflächenspannung reduziert, die Adsorption an der Oberfläche und somit eine Anreicherung begünstigt. Inzoli et al.<sup>[263]</sup> definierte zwei externe Oberflächentypen: i) eine flache Oberfläche mit einer Adsorptionsstelle und ii) eine Zig-Zag Oberfläche mit zwei Adsorptionsstellen. Eine linear zunehmende Oberflächenbedeckung mit *n*-Butan-Molekülen wurde mit ansteigendem Gasdruck für die beiden Oberflächen beschrieben, so dass die Adsorption auf der externen Oberfläche in Übereinstimmung mit dem Henry-Gesetz erfolgte. In Einklang dazu sollte sich die Adsorptionswahrscheinlichkeit von *n*-Butan auf der externen Membranoberfläche mit ansteigendem Feeddruck verbessern und somit zu erhöhten Permeatflüssen und Trennfaktoren führen. Dies konnte bereits experimentell belegt werden. So berichtete bereits Dong et al.<sup>[236]</sup> von einem Anstieg des Permeatflusses von *n*-Butan als Einzelgas mit zunehmendem Feeddruck (bis 4 bar) und Atmosphärendruck auf der Permeatseite bei einer Temperatur von 348 K.

Für eine vollständige Bewertung der Membranleistung sollen jedoch auch die Anreicherungsfaktoren berücksichtigt werden. Betrachtet man Abbildung 4-7 b), wird es ersichtlich, dass die Abhängigkeit des Anreicherungsfaktors  $C_{n-C_4H_{10}}$  von der Druckdifferenz als eine "Vulkan-Kurve" mit Maximum von 3,58 bei  $\Delta p = 5$  beschrieben werden kann. Dabei kann die positive Auswirkung der Erhöhung des Feeddruckes bis 6 bar (absolut) auf die Anreicherung von *n*-Butan im Permeat festgestellt werden. Jedoch enthält der Retentatstrom immer noch relativ hohe Konzentrationen von *n*-Butan (zwischen 7,9 und 5,5 Vol. %, siehe Tabelle A2-1). Ab einer Druckdifferenz von 5 bar nehmen die entsprechenden Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  wieder leicht ab, wohingegen das CH<sub>4</sub>/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> - Verhältnis im Permeatfluss ansteigt. Folglich führt der höhere Feeddruck zu einer Verbesserung der *n*-Butan-Abreicherung des Retentatflusses (siehe Tabelle A2-1).

Weiterhin bewirkt der ansteigende Druck bei dem angewandten Feedfluss von 6 L·h<sup>-1</sup> Überströmungsgeschwindigkeiten zwischen 0,09 und 0,01 cm·s<sup>-1</sup> (siehe Tabelle A2-1). Der

Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit ist jedoch nicht bedeutend, da sich die Selektivität und die Permeatzusammensetzung ab einer Druckdifferenz von 3 bar nur moderat ändern. Dennoch bewirkt die mit dem Druck immer kleiner werdende Überströmungsgeschwindigkeit aufgrund der längeren Kontaktzeiten eine Erhöhung der Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der externen Oberfläche. Dadurch können höhere Permeatflüsse und somit eine bessere Abreicherung an *n*-Butan erreicht werden.

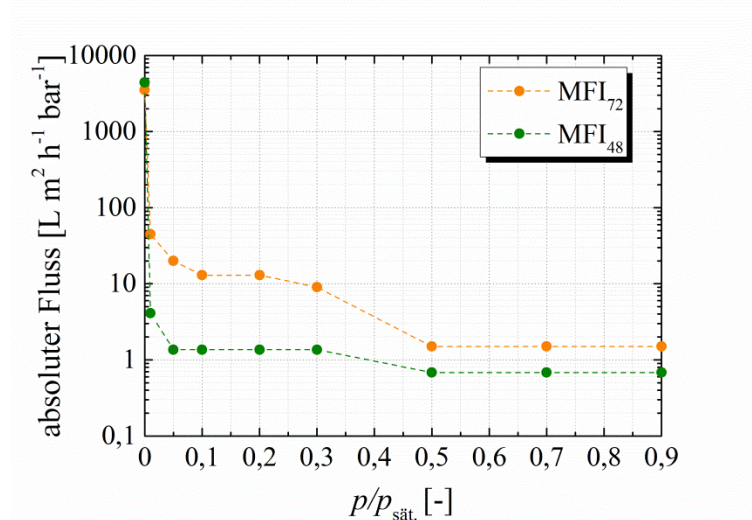
Aus den experimentellen Ergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass eine moderate Erhöhung des Feeddruckes bis 6 bar eine positive Auswirkung auf die Anreicherung von *n*-Butan im Permeat hat. Wird hingegen eine Abreicherung des Retentatflusses vom höheren Alkan angestrebt, dann erweist sich eine weitere Erhöhung der Druckdifferenz als vorteilhaft. Aufgrund der erhöhten *n*-Butan-Permeation resultieren jedoch immer mehr unblockierte Poren, welche den Methanfluss befördern. Hierbei sinken die entsprechenden  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$  - Verhältnisse im Permeatfluss leicht ab, wie dies in Tabelle A2-1 gezeigt wird.

#### **4.2.2 Auswirkung permeatseitiger Druckvariation auf den Trennprozess**

Das Druckmanagement auf der Permeatseite kann ebenfalls die Trennleistung der Membran beeinflussen, da über den Permeatdruck nicht nur die transmembrane Druckdifferenz (siehe Abbildung 3-3) eingestellt werden kann, sondern dieser auch für den Abtransport der permeierenden Spezies entscheidend sein kann. Frühere Untersuchungen von Arruebo et al.<sup>[237]</sup> haben erste Hinweise auf die Signifikanz der Desorption während der Alkantrennung mit MFI-Zeolithmembranen geliefert. Dabei wurde eine Verminderung der Desorption auf der Permeatseite bei hohem Permeatdruck festgestellt, was in geringeren Permeanzen resultierte. In diesem Zusammenhang wäre der Einsatz von Sweepgas auf der Permeatseite vorteilhaft, da Sweepgas die Permeatseite der Membran abspült und somit den Abtransport der permeierenden Spezies erleichtert. In der Praxis ist aber die Verwendung von Sweepgas meist ungünstig, da dann ein weiterer Trennschritt erforderlich ist. Zudem ist eine starke Abhängigkeit der Permeation der Komponenten von der Natur und der Rückdiffusion des Sweepgases ebenfalls möglich.<sup>[226]</sup> Eine Alternative zu verbessertem permeatseitigem Abtransport adsorbierter Moleküle ist durch Druckerniedrigung möglich. An dieser Stelle müssen zwei positive Aspekte der experimentellen Konfiguration einer solchen permeatseitiger Absaugung besonders hervorgehoben werden. Zum einen würde Unterdruck auf der Permeatseite zur Erhöhung der

Konzentrationsgradienten über die Membran führen. Zum anderen können höhere Permeatflüsse unter Vakuum erreicht werden, da der Diffusionswiderstand reduziert wird.<sup>[176]</sup>

Membrangestützte Separationen unter Vakuum bedingen allerdings Materialien hoher Qualität mit nahezu defektfreier Strukturierung. Zu Beginn wurde der Effekt der hydrothermalen Syntheszeit, als wesentlichster Parameter für die Membrangüte, untersucht. Es wurde unter anderem angenommen, dass durch eine verlängerte hydrothermale Synthese von 72 h ( $\text{MFI}_{72\text{h}}$ ) eine dichtere Verwachsung innerhalb der Silikalith-Keimschicht erreicht werden kann. Dies sollte zu geringeren Ausgangsflüssen und somit zu einer stabileren und signifikanteren Ausbildung des erreichbaren permeatseitigen Unterdruckes führen. Die beiden Membranen  $\text{MFI}_{48\text{h}}$  und  $\text{MFI}_{72\text{h}}$  wurden zunächst mittels Permporosimetrie (PP) untersucht, wobei das Prinzip dieser Methode im Kapitel A1.1.2 näher beschrieben ist.



**Abbildung 4-8:** Darstellung der absoluten Flüsse in Abhängigkeit vom  $p/p_{\text{sät.}}$ -Verhältnis für die Membranen  $\text{MFI}_{72\text{h}}$  und  $\text{MFI}_{48\text{h}}$  in PP-Messung.

Abbildung 4-8 verdeutlicht die Ergebnisse der PP-Messung für die Membranen  $\text{MFI}_{72\text{h}}$  und  $\text{MFI}_{48\text{h}}$ . Dabei ist eindeutig zu erkennen, dass eine Erhöhung des Partial-/Sättigungspartialdruck Verhältnisses ( $p/p_{\text{sät.}}$ -Verhältnis) von 0 auf 0,1 in einem starken Abfall des absoluten Flusses um deutlich mehr als 99 % resultiert. Mit weiter steigenden  $p/p_{\text{sät.}}$ -Verhältnissen ist wiederum nur ein sehr geringer konstanter Restfluss von unter  $10 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  detektierbar, was den minimalen Defektanteil dieser Membranen bestätigt. Anhand der erhaltenen Ergebnisse lässt sich für die beiden Membranen eine sehr gute Trennleistung erwarten. Die Membran mit der längeren hydrothermalen Syntheszeit  $\text{MFI}_{72\text{h}}$  weist zudem einen deutlich geringeren Ausgangsfluss von ca.  $3500 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  (vgl. ca.  $4418 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  für die



Membran MFI<sub>48h</sub>) auf. Dadurch lässt sich die eingeführte Annahme für eine erhöhte Stabilität der Membran mit der längeren hydrothermalen Zeit ableiten.

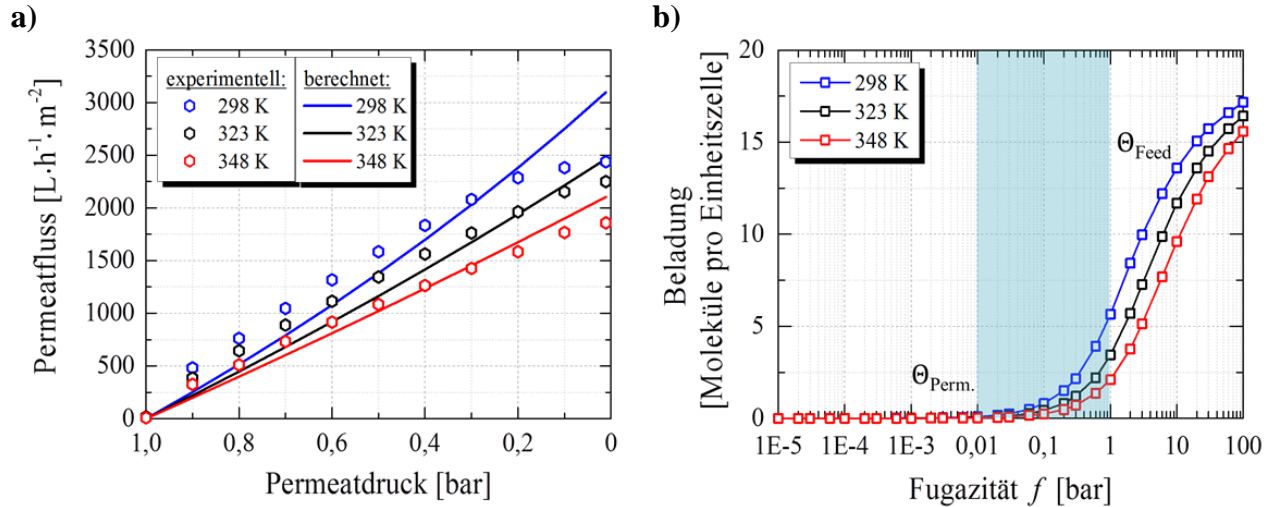
Zunächst wurden Untersuchungen mit der Membran MFI<sub>72h</sub> (siehe Kapitel 4.2.2.1) durchgeführt, um den Einfluss der permeatseitigen Absaugung auf den Permeatfluss der reinen Komponenten Methan und *n*-Butan zu analysieren, so dass die gewonnenen Erkenntnisse auf die Trennung von Gemischen (siehe Kapitel 4.2.2.2) überführt werden können. Im Kapitel 4.3 wird auf die Unterschiede zwischen den Membranen MFI<sub>48h</sub> und MFI<sub>72h</sub> unter den Bedingungen von reduziertem Druck auf der Permeatseite eingegangen.

#### 4.2.2.1 Einzelgaspermeation

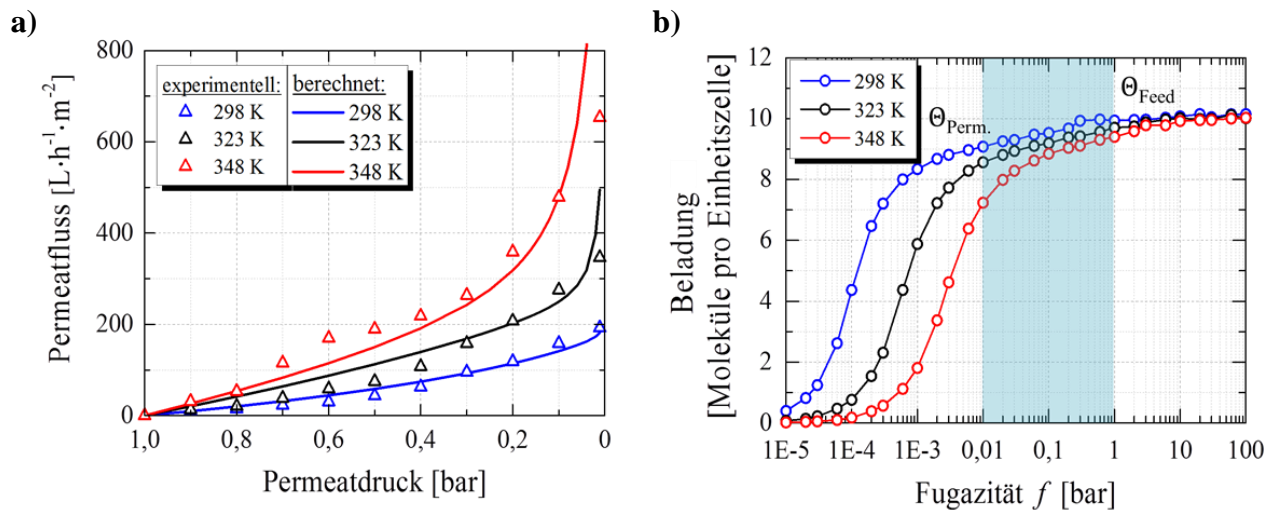
##### *Schrittweise Reduzierung des Permeatdruckes bei atmosphärischem Feeddruck*

Abbildung 4-9 a) und Abbildung 4-10 a) veranschaulichen die Entwicklung der experimentellen Permeatflüsse der reinen Komponenten Methan und *n*-Butan als Funktion des schrittweise reduzierten Permeatdruckes bei einem konstanten Feeddruck von 1 bar und Temperaturen von 298 K, 323 K und 348 K. Zusätzlich sind die Adsorptionsisothermen von Methan und *n*-Butan in Abbildung 4-9 b) und Abbildung 4-10 b) dargestellt. Daraus lässt sich ableiten, dass wir im Fall von Methan in einem Arbeitsbereich von 1 bar auf der Feedseite und 0,01 bar auf der Permeatseite (Abbildung 4-9 b), blauer Kasten) in der Region der niedrigen Beladungen (Henry-Permeationsregime, siehe Kapitel 3.5) arbeiten. Hingegen wird der Prozess für den Fall von *n*-Butan (Abbildung 4-10 b), blauer Kasten) im höheren Beladungsbereich (Langmuir-Permeationsregime, siehe Kapitel 3.5) betrieben. Die beiden Alkane zeigen also ein völlig unterschiedliches Adsorptionsverhalten bei den angewandten Temperaturen. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine deutliche Abnahme der Beladung von Methan auf der Feedseite von 5,7 Molekülen pro Einheitszelle MFI bei 298 K auf 2,0 bei 348 K, wie in Abbildung 4-9 b) zu sehen ist. Die Beladung auf der Permeatseite bei 0,01 bar ist immer bei 0. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Temperaturerhöhung keine signifikante Änderung der Beladung von *n*-Butan auf der Feedseite, wo ungefähr 9,5 Moleküle pro Elementarzelle MFI adsorbiert sind. Die Beladung von *n*-Butan auf der Permeatseite bei 0,01 bar sinkt jedoch von 9,0 Molekülen pro Einheitszelle Zeolith bei 298 K auf 7,2 bei 348 K. Nach Abbildung 4-9 a) führt die Abnahme des Permeatdruckes zu einem nahezu linearen Anstieg des Permeatflusses von Methan. Zudem ist der Prozess stark temperaturabhängig, da die Temperaturzunahme von 298 K

auf 348 K eine signifikante Verminderung des Permeatflusses hervorruft. So nimmt bei einem Permeatdruck von 0,01 bar der Permeatfluss von  $2437 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 298 K auf  $1850 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 348 K ab.



**Abbildung 4-9:** Einfluss der permeatseitigen Absaugung auf das Permeationsverhalten von reinem Methan **a)** bei einem Feeddruck von 1 bar, Feedfluss von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  und bei Temperaturen von 298 bis 348 K; Diamantsymbole – experimentelle Werte für den Permeatfluss von Methan durch die MFI-Membran  $\text{MFI}_{72\text{h}}$ ; Linien – berechnete Werte für den Permeatfluss von Methan anhand des Oberflächendifusionsmodells; **b)** berechnete Adsorptionsisothermen für reines Methan.



**Abbildung 4-10:** Einfluss der permeatseitigen Absaugung auf das Permeationsverhalten von reinem *n*-Butan **a)** bei einem Feeddruck von 1 bar, Feedfluss von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  und bei Temperaturen von 298 bis 348 K; Dreiecke – experimentelle Werte für den Permeatfluss von *n*-Butan durch die MFI-Membran  $\text{MFI}_{72\text{h}}$ ; Linien – simulierten Werte für den Permeatfluss von *n*-Butan anhand des Oberflächendifusionsmodells; **b)** berechnete Adsorptionsisothermen für reines *n*-Butan.

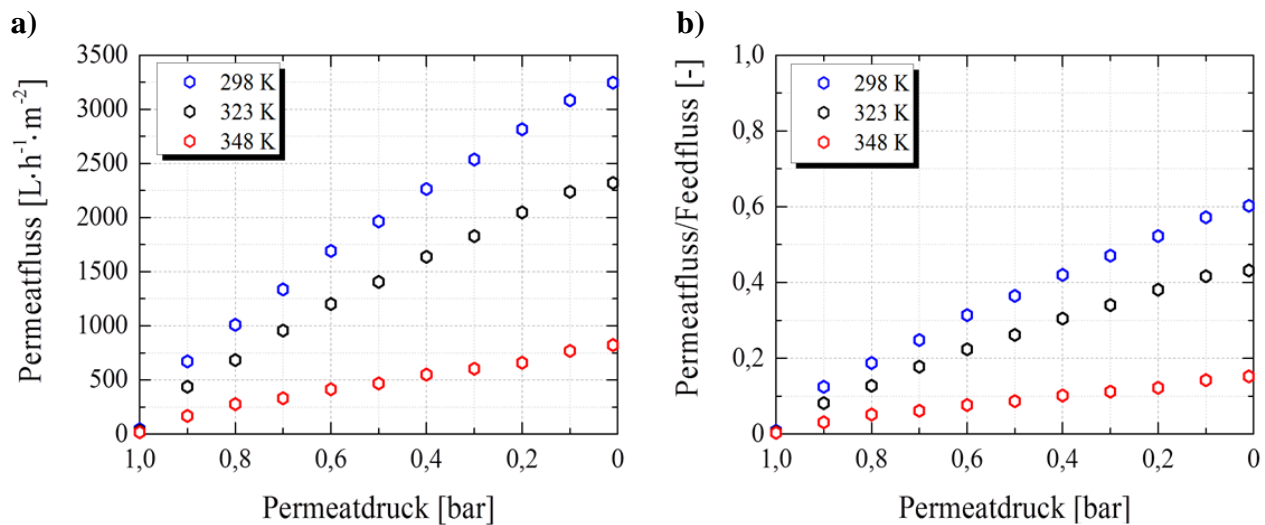
Eine lineare Zunahme des Permeatflusses von Methan, jedoch mit ansteigendem Feeddruck, sowie eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Permeatflusses wurde auch von Burggraaf et al.<sup>[222]</sup> in einer detaillierten Untersuchung der Permeation von Alkanen in Silikalithmembranen gezeigt. Die vom Druck linear abhängigen Permeatflüsse wurden der Permeation von Methan im Henry-Regime zugeordnet, da sich die Beladung linear mit dem Druck erhöht (vgl. auch Abbildung 4-9 b)).<sup>[223]</sup> Weiterhin sinkt der Permeatfluss mit ansteigender Temperatur, da die Adsorptionswärme ( $Q_a$ ) größer als die Aktivierungsenergie für Diffusion ( $E_d$ ) ist (vgl. Gleichung (3-15) für Henry-Regime).<sup>[222-224]</sup> Dieselben Überlegungen sind auch für den Fall der schrittweisen Reduzierung des Permeatdruckes beim atmosphärischen Druck auf der Feedseite gültig, da die Beladung von Methan auf der Permeatseite auch hier nahezu linear abnimmt.

Infolge der starken Wechselwirkungen mit der MFI-Porenstruktur wurden hingegen generell kleinere Permeatflüsse im Fall von *n*-Butan detektiert (siehe Abbildung 4-10 a)). Dabei deuten die Messergebnisse darauf hin, dass der Unterdruck auf der Permeatseite eine nahezu exponentielle Permeation von *n*-Butan verursacht, welche gut mit der Permeation im Langmuir-Regime<sup>[223]</sup> korreliert. Die schrittweise Reduzierung des Permeatdruckes verringert die permeatseitige *n*-Butan-Beladung, wie in Abbildung 4-10 b) zu sehen ist. Die Vergrößerung der Konzentrationsgradienten von *n*-Butan bei geringerem Permeatdruck aufgrund der kleiner werdenden Beladungen auf der Permeatseite wurden auch von Gump et al.<sup>[176]</sup> beschrieben. Unter der Anwendung von Vakuum auf der Permeatseite wurden 7-mal höhere *n*-Butan-Permeanzen im Vergleich zu der Konfiguration mit Sweepgas detektiert. Weiterhin hatten Burggraaf et al.<sup>[222]</sup> eine nicht lineare Abhängigkeit der Permeatflüsse von Ethan, Propan und *n*-Butan als Funktion des feedseitigen Partialdruckes festgestellt. Die permeatseitige Absaugung reduziert den Diffusionswiderstand der permeierenden Spezies und trägt ebenfalls zu erhöhten Permeatflüssen bei. Eine mäßige Temperaturerhöhung bewirkt eine höhere Mobilität der adsorbierten Moleküle und führt zu einem Anstieg der Permeatflüsse durch die MFI-Membran, wie dies in Abbildung 4-10 a) ebenfalls ersichtlich ist. Laut Burggraaf et al.<sup>[223]</sup> ist die Zunahme des Permeatflusses von *n*-Butan mit der Temperatur und die Existenz eines Permeatflussmaximums auf die nicht lineare Adsorption in Anhängigkeit des Druckes zurückzuführen.

Weiterhin ist untersucht worden, ob die experimentell beobachteten Permeatflüsse durch die MFI-Zeolithmembran für die beiden Gase in Übereinstimmung mit dem van de Graaf et al.<sup>[226]</sup> vorgeschlagenen Oberflächendiffusionsmodell sind (siehe Kapitel 3.5, Gleichung (3-18)).

Um die Permeatflüsse  $J_i^S$  zu berechnen, wurden die individuellen Beladungen aus den Adsorptionsisothermen (siehe Abbildung 4-9 b) und Abbildung 4-10 b)) übernommen. Die entsprechenden Anpassungsparameter für das Langmuir-Modell sind in Tabelle A2-2 aufgelistet. Für die Temperaturabhängigkeit wurde das Arrhenius-Verhalten (siehe Kapitel 3.5, Gleichung (3-11)) mit einer Aktivierungsenergie  $E_a = 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für Methan und  $E_a = 38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für *n*-Butan angenommen. Die in Abbildung 4-9 a) und Abbildung 4-10 a) dargestellten berechneten Permeatflüsse (gekennzeichnet durch Linien) deuten darauf hin, dass die experimentell beobachteten Permeatflüsse von *n*-Butan in guter Übereinstimmung mit dem Oberflächendiffusionsmodell sind. Es wurde außerdem gezeigt, dass das Oberflächendiffusionsmodell in dem untersuchten Arbeitsbereich für den Fall von Methan ebenfalls anwendbar ist, da die berechneten Werte wiederum gut den experimentellen Permeatfluss wiedergeben.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass die beobachtete Abflachung des Permeatflusses von Methan bei niedrigem Permeatdruck auf den unzureichenden Feedfluss von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  zurückzuführen ist. Dies zeigen zusätzliche Einzelgasexperimente mit einem höheren Feedfluss von  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  bei gleichen Bedingungen.



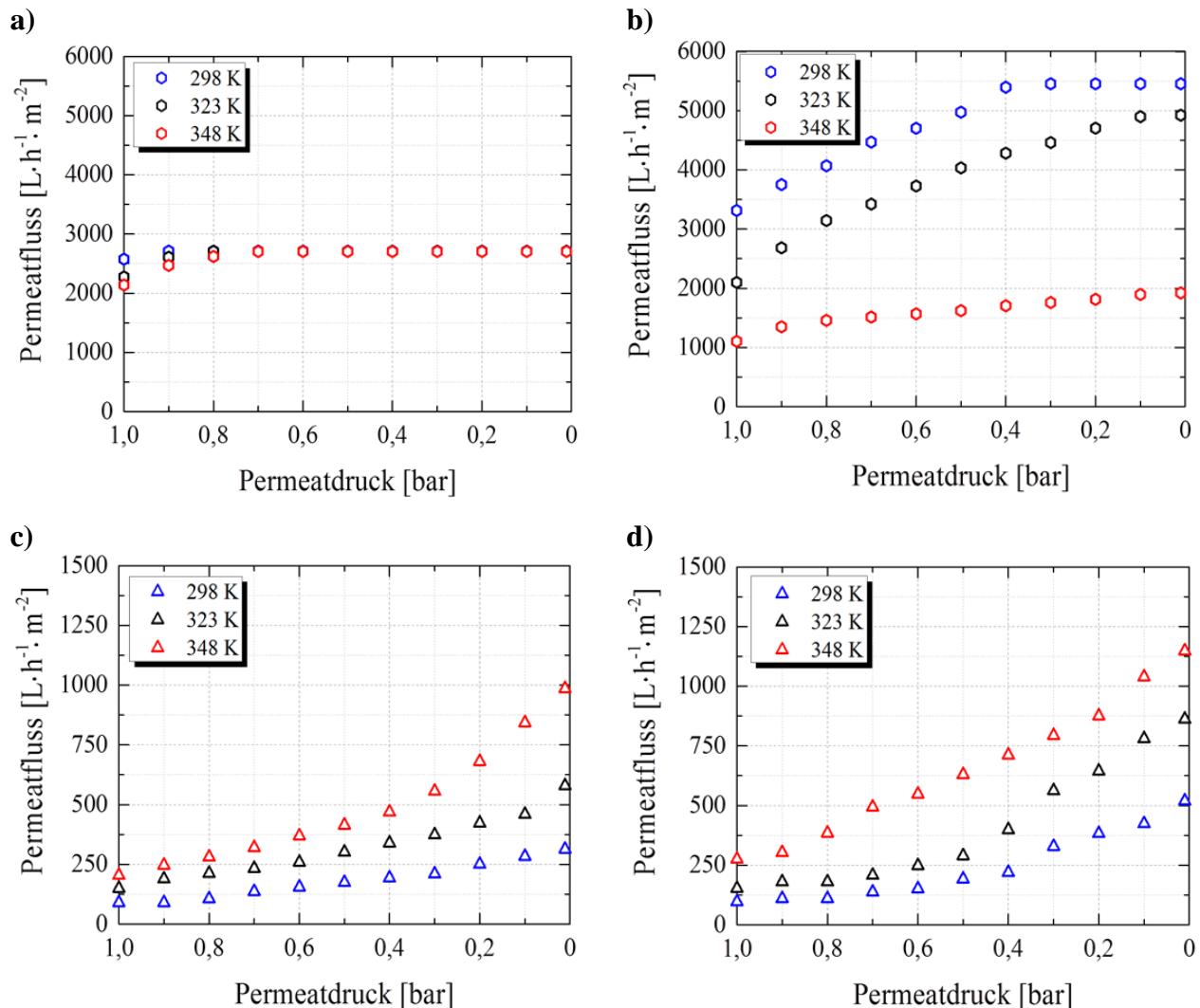
**Abbildung 4-11:** Darstellung a) der Permeatflüsse von Methan durch die MFI-Membran MFI<sub>72h</sub> und b) des entsprechenden Verhältnisses Permeatfluss zu Feedfluss als Funktion des schrittweise reduzierten Permeatdruckes bei einem Feeddruck von 1 bar und Feedfluss von  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Betrachtet man Abbildung 4-11 a), die den Permeatfluss von Methan bei den verschiedenen Temperaturen als Funktion des Permeatdruckes darstellt, wird die nahezu lineare Permeation mit

derselben Temperaturabhängigkeit ersichtlich. Die Erhöhung des Feedflusses von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  auf  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  gewährleistet laut Abbildung 4-11 b) Permeatfluss/Feedfluss-Verhältnisse von unter 0,6 bei 298 K und unter 0,2 bei 348 K.

### *Kombination aus erhöhtem Feeddruck und schrittweise reduziertem Permeatdruck*

Um den Effekt des erhöhten Feeddruckes bei permeatseitigem Unterdruck näher zu untersuchen, wurden zusätzlich Permeationsexperimente mit den reinen Komponenten Methan und *n*-Butan bei einem Feeddruck von 2 bar und Feedvolumenströmen von entweder  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  oder  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  durchgeführt.



**Abbildung 4-12:** Permeatflüsse von Methan **a)** bei Feedvolumenstrom von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  und **b)** bei Feedvolumenstrom von  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; Permeatflüsse von *n*-Butan **c)** bei Feedvolumenstrom von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , **d)** bei Feedvolumenstrom von  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  als Funktion des Permeatdruckes bei einem Feeddruck von 2 bar an der Membran MFI<sub>72h</sub>.

Die Ergebnisse dieser Messungen, dargestellt in Abbildung 4-12, weisen einen vergleichbaren Verlauf wie bei einem feedseitigen Druck von 1 bar auf. Hier wird jedoch noch der positive Einfluss des erhöhten Feeddruckes auf die Permeation von *n*-Butan (siehe Abbildung 4-12 c) und d)) deutlich. Bei einer Temperatur von 348 K und einem Permeatdruck von 0,01 bar nimmt der Permeatfluss mit einem Wert von  $1000 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  gegenüber dem Wert von  $650 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei dem Feeddruck von 1 bar sichtbar zu.

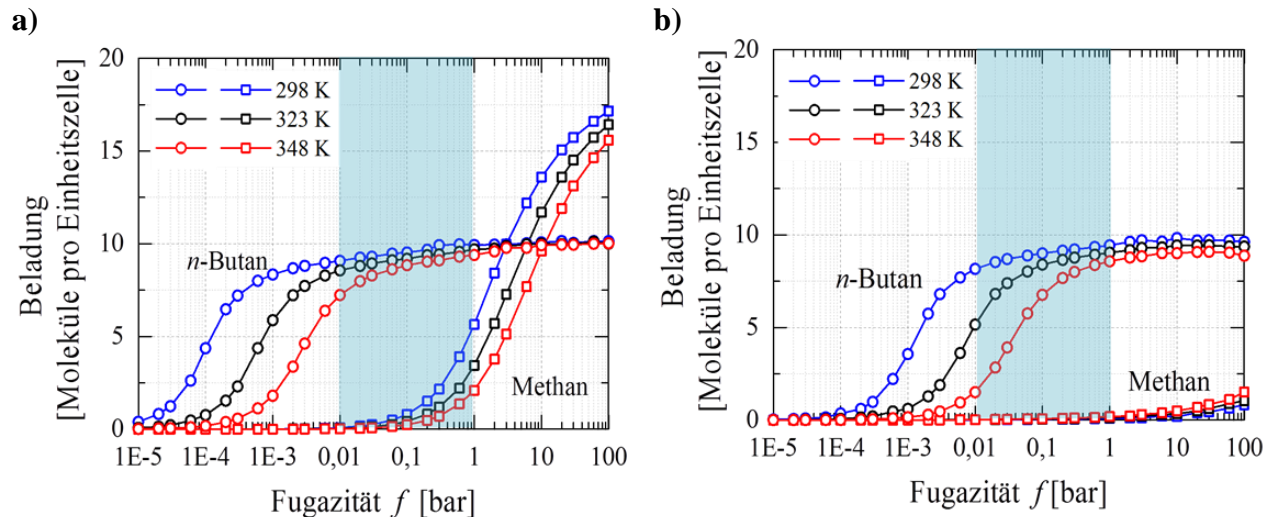
Eine Verdopplung des Feedvolumenstroms resultiert bei den jeweiligen experimentellen Bedingungen in weiterer Erhöhung des Permeatflusses. Des Weiteren wird exponentielles Diffusionsverhalten bei der schrittweisen Reduzierung des Permeatdruckes und konstantem Feeddruck von 2 bar erhalten. Die höhere transmembrane Druckdifferenz, der geringe Feedfluss von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  sowie die kleinere Molekülgröße von Methan rufen sogar eine komplette Permeation bei einem Permeatdruck von 0,7 bar (siehe Abbildung 4-12 a)) hervor. Eine Erhöhung des Feedvolumenstroms auf  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  resultiert wiederum in einen linearen Anstieg des Permeatflusses von Methan bei 348 K. Bei 298 K flacht sich jedoch der Permeatfluss ab einem Permeatdruck von 0,4 bar ab.

Die bisher illustrierten verschiedenartigen Permeationseigenschaften der beiden Alkane Methan und *n*-Butan bei einer Druckabsenkung auf der Permeatseite deuten auf einen wesentlichen Einfluss auf die Trennung beider Moleküle mit Hilfe von MFI-Zeolithmembranen hin.

#### 4.2.2.2 Trennung von Gasmischungen

Um die Wechselwirkungen der beiden Gase Methan und *n*-Butan mit der MFI-Zeolithstruktur einen Schritt weiter zu verstehen, sind in Abbildung 4-13 die Einzelgas- und die Mischungsadsorptionsisothermen für eine Modellmischung bestehend aus 92 Vol. % Methan und 8 Vol% *n*-Butan gegenübergestellt. Wie schon im Kapitel 4.2.1 diskutiert, ist die MFI-Adsorptionskapazität an *n*-Butan in dem Arbeitsbereich höher als die an Methan. Durch die höheren Diffusionskoeffizienten von Methan im Vergleich zu denen von *n*-Butan <sup>[224, 266, 267]</sup> ist die Permeanz von Methan als Einzelgas höher als die von *n*-Butan, wie bereits im Kapitel 4.1.1 (siehe Abbildung 4-2) diskutiert. Daraus resultieren höhere  $\text{CH}_4/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  Permselektivitäten, die mit zunehmender Temperatur und Druckdifferenz über der Membran stark abnehmen, wie in Abbildung A2-1 ersichtlich. Laut dieser Ergebnisse soll Methan unter den eingestellten

Prozessbedingungen die bevorzugt permeierende Komponente sein. Unter kompetitiver Adsorption (d.h. im Gemisch), gezeigt in Abbildung 4-13 b), wird jedoch die bevorzugte Adsorption von *n*-Butan im Arbeitsbereich bei den untersuchten Temperaturen zwischen 298 K und 348 K bestätigt. Die feedseitige Beladung (bei 1 bar) von *n*-Butan im Gemisch bewegt sich zwischen 9,4 und 8,6 Moleküle pro Einheitszelle Zeolith bei 298 K und 348 K (siehe Abbildung 4-13 b)).



**Abbildung 4-13:** CBMC Simulationen der Adsorptionsisothermen für **a)** Einzelgase Methan (Viereck) und *n*-Butane (Kreis) bei 298 K, 323 K und 348 K, respektive und **b)** Mischungsisothermen für eine Mischung bestehend aus 92 Vol. % Methan (Viereck) und 8 Vol. % *n*-Butan (Kreis).

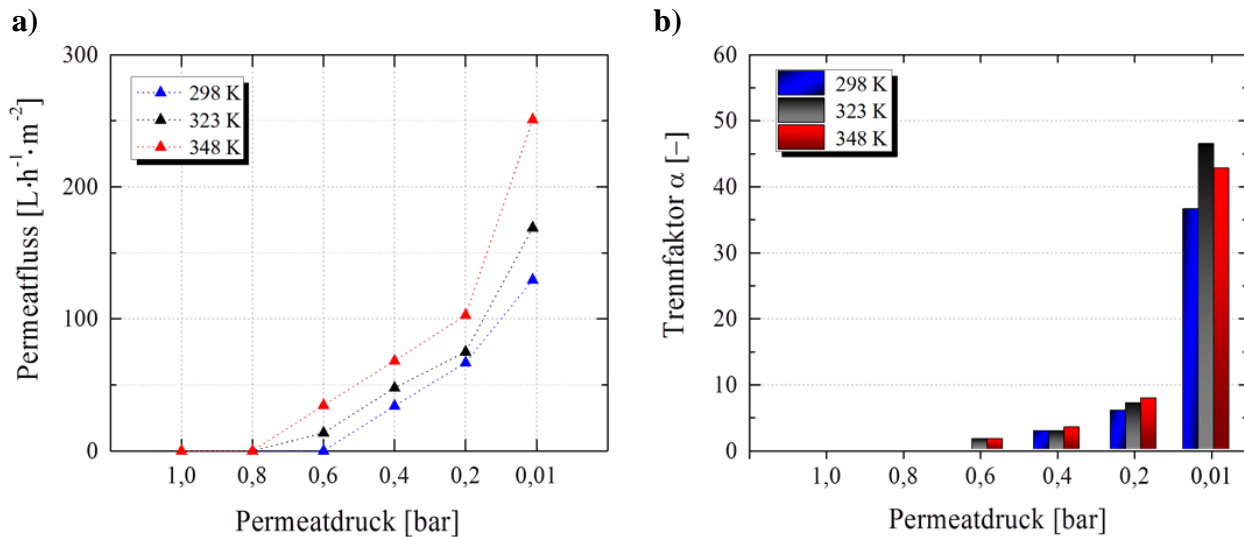
Bei dem reduzierten Permeatdruck von 0,01 bar entspricht die Beladung auf der Permeatseite 8,2 Moleküle pro Einheitszelle Zeolith bei 298 K und 1,5 bei 348 K, so dass das Beladungsgefälle von *n*-Butan wesentlich stärker ausgeprägt als in den entsprechenden Einzelgasadsorptionsisothermen (Abbildung 4-13 a)) ist. Dem entgegen, werden nahezu vernachlässigbare Beladungen von Methan im Arbeitsbereich der Trennung ersichtlich.

#### **Permeatseitige Absaugung bei einem Feeddruck von 1 bar**

Die Permeations- und Trennleistung der MFI-Zeolithmembran (MFI<sub>72</sub>) wurde in einer Reihe von Experimenten ermittelt. Die jeweiligen Experimente wurden ebenfalls mit der Modellmischung bestehend aus 92 Vol. % Methan und 8 Vol. % *n*-Butan bei einem Feeddruck von 1 bar und Temperaturen zwischen 298 K und 348 K durchgeführt. Abbildung 4-14 stellt die entsprechenden Permeatflüsse und Trennfaktoren als Funktion des Permeatdruckes dar. Offensichtlich ist bei einem Feeddruck von 1 bar ein Permeatdruck von mindestens 0,6 bar



erforderlich, um die Triebkraft für die Gaspermeation durch die Membran zu gewährleisten. Mit weiter ansteigender transmembraner Druckdifferenz nimmt der Permeatfluss durch die Membran von  $34 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  auf  $129,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 298 K zu. Der Trennfaktor  $\alpha$  steigt dabei erheblich von 2,8 auf 36,5 an. Die Erhöhung der Temperatur auf 323 K wirkt sich positiv auf die Mobilität der adsorbierten Spezies aus und trägt damit bei einem Permeatdruck von 0,01 bar zu einem höheren Permeatfluss von  $169 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  und einem nochmals verbesserten Trennfaktor  $\alpha$  von 46,4 bei. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 348 K führt zu einer leichten Verminderung des Trennfaktors  $\alpha$  auf 42,7.



**Abbildung 4-14:** Darstellung a) der Permeatflüsse und b) der Trennfaktoren als Funktion des Permeatdruckes bei Temperaturen jeweils von 298 K, 323 K und 348 K, bei einem Feeddruck von 1 bar und einem Feedfluss von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  mit der Membran MFI<sub>72h</sub>.

Interessanterweise lässt sich hier eine identische exponentielle Abhängigkeit des Permeatflusses wie bei der Einzelgaspermeation von *n*-Butan (siehe Abbildung 4-10 a)) finden. Die nachfolgende Tabelle 4-1 veranschaulicht die Entwicklung der Permeat- und Retentatzusammensetzungen bei den verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des Permeatdruckes und erlaubt weitere Einblicke in die Trennleistung der Membran. Die Prozessführung bei einer Temperatur von 298 K und permeatseitigem Druck von 0,01 bar ergibt ein Permeat, angereichert mit 67,2 Vol. % *n*-Butan und demonstriert somit die Anwendbarkeit von MFI-Zeolithmembranen für die Anreicherung von LPG. Eine moderate Erhöhung der Temperatur auf 323 K führt zu weiterer Verbesserung der Anreicherung des höheren Alkans im Permeat, wofür die hohe Selektivität  $\beta$  von 24,5 spricht. Der Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$  steigt in Abhängigkeit des Permeatdruckes bei der jeweiligen Temperatur von 1,5 auf 8,5 an.



Andererseits scheint die Prozessführung bei 348 K effektiver für die Abreicherung von *n*-Butan im Retentat zu sein, wobei immerhin noch eine durchschnittliche Anreicherung von *n*-Butan im Permeat (58,8 Vol. %) erreicht wird. Die Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  bei 348 K sind etwas kleiner im Vergleich zu den Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  bei 323 K.

**Tabelle 4-1:** Zusammenfassung der Permeat- und Retentatzusammensetzung sowie der Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  bei der Versuchsreihe mit Feeddruck von 1 bar und permeatseitiger Absaugung bei Temperaturen jeweils von 298 K bis 348 K.

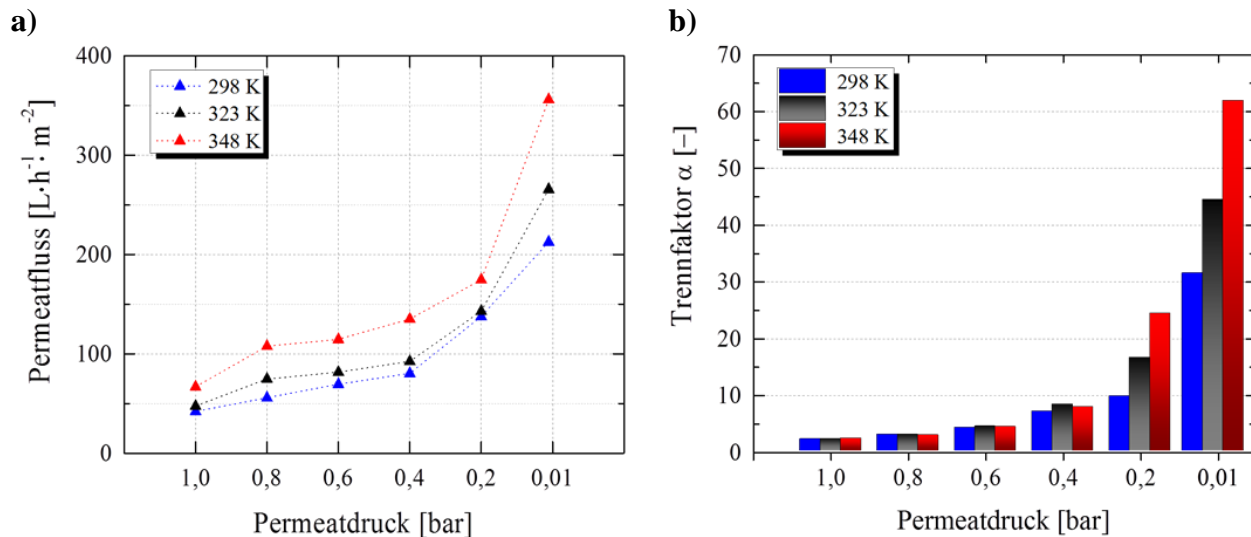
Temperatur [K]	$p_{Feed}$ [bar]	$p_{Perm.}$ [bar]	Permeat [Vol. %]		Retentat [Vol. %]		$C_{n-C_4H_{10}}$ [-]	$\beta$ [-]
			CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
298 K	1,0	0,40	80,4	19,6	91,9	8,1	<b>2,4</b>	<b>2,8</b>
	1,0	0,20	67,3	32,7	92,4	7,6	<b>4,1</b>	<b>5,6</b>
	1,0	0,01	32,8	67,2	94,6	5,4	<b>8,4</b>	<b>23,6</b>
323 K	1,0	0,60	87,7	12,3	91,8	8,2	<b>1,5</b>	<b>1,6</b>
	1,0	0,40	80,7	19,3	92,0	8,0	<b>2,4</b>	<b>2,7</b>
	1,0	0,20	63,8	36,2	92,5	7,5	<b>4,5</b>	<b>6,5</b>
	1,0	0,01	31,9	68,1	95,6	4,4	<b>8,5</b>	<b>24,5</b>
348 K	1,0	0,60	87,7	12,3	91,8	8,2	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>
	1,0	0,40	77,8	22,2	92,1	7,9	<b>2,8</b>	<b>3,3</b>
	1,0	0,20	62,7	37,3	92,9	7,1	<b>4,7</b>	<b>6,8</b>
	1,0	0,01	41,2	58,8	96,8	3,2	<b>7,3</b>	<b>16,4</b>

Insgesamt lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass bei einer Prozessführung mit permeatseitiger Absaugung die Temperatur einen entscheidenden Effekt auf die Membranleistung hat. Höhere Temperaturen von 348 K sind effektiver für die Erzeugung von Retentatströmen, die abgereichert von höheren Alkanen sind. Eine moderate Erhöhung der Temperatur auf 323 K hat sich hingegen als effektiv für die Anreicherung von *n*-Butan im Permeatstrom, jedoch bei relativ hoher Restkonzentration von *n*-Butan im Retentatstrom, erwiesen.

#### ***Permeatseitige Druckabsenkung bei erhöhtem Feeddruck von 2 bar***

Weiterhin wurden Experimente mit der Modellmischung bei erhöhtem Feeddruck von 2 bar und Vakuum auf der Permeatseite durchgeführt. Bei einem Feedfluss von  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , wurde ebenfalls der Effekt der Temperatur untersucht. Abbildung 4-15 zeigt die Entwicklung des Permeatflusses und des Trennfaktors als Funktion des Permeatdruckes. Durch reduzierten

Permeatdruck wird wieder eine Verringerung der Beladung des adsorbierten *n*-Butans auf der Permeatseite verursacht. Jedoch kann zum einen die verbesserte Selektivität den relativ erhöhten Permeatflüssen von *n*-Butan zugeschrieben werden. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse bei Feeddruck von 1 bzw. 2 bar (Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15) deutet darauf hin, dass die größere Druckdifferenz bzw. das höhere Beladungsgefälle zwischen Feed- und Permeatdruck entscheidend für den Anstieg der Permeatflüsse bei den jeweiligen Temperaturen ist.



**Abbildung 4-15:** Darstellung a) der Permeatflüsse und b) der Trennfaktoren als Funktion des Permeatdruckes bei Temperaturen jeweils von 298 K bis 348 K, Feeddruck von 2 bar und Feedfluss von  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  mit der Membran MFI<sub>72h</sub>.

Andererseits können die höheren Permeatflüsse als Konsequenz der leicht verbesserten Oberflächenkonzentration bei dem erhöhten Feeddruck resultieren, wie im Kapitel 4.2.1 bereits diskutiert wurde. So, z.B. wurde bei 298 K ein Permeatfluss von  $129,6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  bei den Experimenten bei 1 bar detektiert, wohingegen sich der Permeatfluss bei den jeweiligen Experimenten bei 2 bar nahezu verdoppelt hat. Eine moderate Erhöhung der Temperatur auf 348 K intensiviert zusätzlich den Prozess und führt zu noch höheren Permeatflüssen von über  $350 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  (im Vergleich zu  $250,9 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  bei einem Feeddruck von 1 bar) und zu exzellenten Trennfaktoren von über 60, die im Bereich von Hochleistungspolymermembranen liegen.<sup>[90]</sup>

In Tabelle 4-2 sind die Permeat- und Retentatzusammensetzungen und die entsprechenden Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  bei den verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Permeatdruck zusammengefasst. Bei einer Temperatur von 298 K und

schrittweise reduziertem Permeatdruck ist eine ansteigende Anreicherung von *n*-Butan im Permeat erkennbar. Eine Temperaturerhöhung bis 348 K hat nur einen mäßigen Effekt auf die Permeatzusammensetzung und somit bleibt der Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$  in Abhängigkeit der Temperatur bei dem jeweiligen Permeatdruck nahezu konstant. Eine Prozessführung bei 323 K ist hier wiederum am effektivsten für die Anreicherung von *n*-Butan im Permeatstrom. Die Temperaturerhöhung hat hier aber auch einen starken Einfluss auf die Retentatzusammensetzung.

**Tabelle 4-2:** Zusammenfassung der Permeat- und Retentatzusammensetzung sowie der Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  bei einem Feeddruck von 2 bar und permeatseitiger Absaugung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [K]	$p_{Feed}$ [bar]	$p_{Perm.}$ [bar]	Permeat		Retentat		$C_{n-C_4H_{10}}$ [-]	$\beta$ [-]
			CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
298 K	2,0	0,80	75,6	20,4	92,0	8,0	<b>2,6</b>	<b>3,0</b>
	2,0	0,60	74,2	25,8	92,2	7,8	<b>3,2</b>	<b>4,0</b>
	2,0	0,40	64,0	36,0	92,6	7,4	<b>4,5</b>	<b>6,5</b>
	2,0	0,20	59,7	40,3	93,4	6,6	<b>5,0</b>	<b>7,8</b>
	2,0	0,01	42,4	57,6	95,9	4,1	<b>7,2</b>	<b>15,6</b>
323 K	2,0	1,0	84,0	16,0	91,9	8,1	<b>2,0</b>	<b>2,2</b>
	2,0	0,80	79,8	20,2	92,1	7,9	<b>2,5</b>	<b>2,9</b>
	2,0	0,60	73,4	26,6	92,3	7,7	<b>3,3</b>	<b>4,2</b>
	2,0	0,40	61,1	38,9	92,8	7,2	<b>4,9</b>	<b>7,3</b>
	2,0	0,20	49,5	50,5	94,0	6,0	<b>6,3</b>	<b>11,7</b>
	2,0	0,01	42,2	57,8	97,0	3,0	<b>7,2</b>	<b>15,8</b>
348 K	2,0	1,0	84,0	16,0	92,0	8,0	<b>2,1</b>	<b>2,3</b>
	2,0	0,80	80,8	19,2	92,2	7,8	<b>2,4</b>	<b>2,7</b>
	2,0	0,60	74,3	25,7	92,5	7,5	<b>3,2</b>	<b>4,4</b>
	2,0	0,40	63,7	36,3	93,2	6,8	<b>4,5</b>	<b>6,6</b>
	2,0	0,20	43,6	56,4	94,9	5,1	<b>7,1</b>	<b>14,9</b>
	2,0	0,01	47,0	53,0	98,2	1,8	<b>6,6</b>	<b>13,0</b>

Mit zunehmender Temperatur wird eine verbesserte Abreicherung von *n*-Butan im Retentat detektiert. Die Konzentration von *n*-Butan im Retentat nimmt von 4,1 Vol. % bei Permeatdruck von 0,01 bar und Temperatur von 298 K auf 1,8 Vol. % bei Permeatdruck von 0,01 bar und Temperatur von 348 K ab. Vergleicht man Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 wird noch einmal ersichtlich, dass die Erhöhung des Feeddruckes einen positiven Einfluss auf die Abreicherung des Retentatstroms von *n*-Butan hat, welcher mit den höheren Permeatflüssen durch die Membran bei den jeweiligen Prozessbedingungen korreliert.

### 4.2.3 Zum Einfluss des Druckmanagements – Zusammenfassung

In den vorhergehenden Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 wurde der Effekt des Druckmanagements auf die Membrantrennung und Permeation experimentell gezeigt, wobei die transmembrane Druckdifferenz entweder durch Variation des feedseitigen Druckes bei konstantem Permeatdruck (siehe Kapitel 4.2.1) oder durch Variation des permeatseitigen Druckes bei konstantem Feeddruck (siehe Kapitel 4.2.2) eingestellt wurde. Das vorliegende Kapitel faßt zunächst die Auswirkung einer feedseitigen Drucksteigerung mit oder ohne permeatseitiger Absaugung bei konstantem Ist-Feedvolumenstrom  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  zusammen. Weiterer Fokus ist die Gegenüberstellung der Möglichkeiten zum Druckmanagement und somit die Ermittlung der optimalen Druckbedingungen für den membrangestützten Trennprozess.

Der Einfluss des Feeddruckes bei konstantem Permeatdruck von 0,01 bar bzw. 1 bar, konstanter Temperatur von 298 K sowie konstanter Strömungsgeschwindigkeit wird durch Tabelle 4-3 verdeutlicht.

**Tabelle 4-3:** Zusammenfassung der resultierenden Permeatflüsse, Trennfaktoren und Selektivitäten sowie der Permeanzen von *n*-Butan und Methan für die Modellmischung bestehend aus 92 Vol. % Methan und 8 Vol. % *n*-Butan bei einer Temperatur von 298 K und ansteigendem feedseitigem Druck ( $p_{Feed} = 1$  bis 5 bar) mit der Membran MFI<sub>72h</sub>.

$p_{Feed}$	Feed	$J_{Perm.}$	$\alpha$	$\beta$	$\Pi_{n-C_4H_{10}}$	$\Pi_{CH_4}$	$C_{n-C_4H_{10}}$
[bar]	[NL·h <sup>-1</sup> ]	[L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	[-]	[-]	[L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]	[L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]	[-]
<b>(A) <math>p_{Perm.} = 0,01 \text{ bar}</math></b>							
5	30	467	6,9	6,1	403	66	4,3
4	24	308	13,3	11,2	477	42	6,1
3	18	258	17,9	14,2	599	41	6,8
2	12	156	35,5	27,1	702	25	8,6
1	6	120	39,0	25,8	1127	39	8,4
<b>(B) <math>p_{Perm.} = 1 \text{ bar}</math></b>							
5	30	222	3,3	3,1	251	45	2,7
4	24	172	3,3	3,1	328	47	2,6
3	18	107	3,0	2,8	468	44	2,4
2	12	46	2,3	2,1	2356	39	2,0
1	6	0	-	-	-	-	-

Die normierten Feedvolumenströme von  $6 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$  ( $p_{Feed} = 1 \text{ bar}$ ) bis  $30 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$  ( $p_{Feed} = 5 \text{ bar}$ ) gewährleisteten eine konstante Strömungsgeschwindigkeit von  $4,8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  über die Membran und ermöglichen somit eine sinnvolle Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse bei den unterschiedlichen Druckniveaus. Als direkte Konsequenz des ansteigenden Feeddruckes

(siehe Tabelle 4-3 (A)  $p_{perm.} = 0,01$  bar) ist ein Anstieg des Permeatflusses von  $120 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  auf  $467 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  offensichtlich. Die entsprechenden *n*-Butan-Permeanzen  $\Pi_{n-C_4H_{10}}$  sinken aber von  $1127 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$  bei feedseitigem Druck von 1 bar auf  $403 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$  bei 5 bar, während sich die Permeanzen von Methan  $\Pi_{CH_4}$  zwischen 39 und  $66 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$  bewegen. Die Trennfaktoren  $\alpha$  nehmen jedoch bei den eingestellten Bedingungen von 39 auf 6,9 deutlich ab, wobei die entsprechenden Selektivitäten  $\beta$  ebenfalls von 25,8 auf 6,1 abnehmen. Eine Erhöhung des Feeddruckes verringert die Anreicherung an *n*-Butan im Permeat und der Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$  geht von 8,4 auf 4,3 zurück, wodurch sich die *n*-Butan-Abreicherung im Retentat verschlechtert.

Im Gegensatz dazu ändern sich die Trennfaktoren  $\alpha$  und die Selektivitäten  $\beta$  bei den Experimenten mit 1 bar auf der Permeatseite mit zunehmendem Feeddruck nur geringfügig (siehe Tabelle 4-3, (B)  $p_{perm.} = 1$  bar). Die hier resultierenden Permeatflüsse, nehmen von  $0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 1 bar auf  $222 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 5 bar zu, sind jedoch im Vergleich zu den bei 0,01 bar durchgeführten Experimenten wesentlich kleiner.

Die Methan-Permeanz  $\Pi_{CH_4}$  verändert sich mit dem ansteigenden Feeddruck nur mäßig und ist in der Größenordnung der Experimente mit permeatseitiger Absaugung. Diese nahezu konstante Permeanz für Methan lässt sich gut mit der Permeation im Henry-Regime bzw. im kleinen Druckbereich, wo die Beladung linear mit dem Druck steigt, erklären.<sup>[268]</sup> Laut Abbildung 4-13 b) ist die Beladung von Methan im MFI-Zeolithen im Druckbereich von 1 bis 5 bar sehr gering (sie steigt von 0,09 bei 1 bar auf 0,2 Moleküle pro Einheitszelle bei 5 bar), so dass die Permeanz nahezu unabhängig von der Druckdifferenz über die Membran ist.

Die *n*-Butan-Permeanz  $\Pi_{n-C_4H_{10}}$  verringert sich hingegen deutlich mit zunehmender Druckdifferenz bei den beiden experimentellen Konfigurationen. Bei Atmosphärendruck auf der Permeatseite verursacht eine Feeddruckerhöhung keine wesentliche Veränderung in der Beladung, die Isotherme flacht mit zunehmendem Druck ab, und ruft somit die Verminderung der Permeanz mit zunehmender Druckdifferenz durch die Membran hervor.<sup>[269]</sup> Im Fall der permeatseitiger Druckerniedrigung ist der Druckunterschied durch die Membran größer und damit auch die *n*-Butan-Permeanzen, da der Prozess nun in der Steigung der Isotherme (siehe Abbildung 4-13) geführt wird.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der reduzierte Permeatdruck generell bessere Ergebnisse im Hinblick auf die Selektivität bzw. die permeatseitige *n*-Butan-Anreicherung liefert.

Weiterhin konnte eine effektivere *n*-Butan Abreicherung im Retentat erreicht und somit höhere Trennfaktoren erzielt werden. Aufgrund der höheren Konzentrationsgradienten, bewirkt durch die kleiner werdenden Beladungen auf der Permeatseite, erfolgt eine verbesserte Permeation von *n*-Butan. Eine Erhöhung des Feeddruckes bei reduziertem Permeatdruck bewirkt absinkende Trennfaktoren und Selektivitäten aufgrund der stark ansteigenden Permeatflüsse. Daher wird die Anwendung von Unterdruck auf der Permeatseite bei einem Feeddruck von 1 bar im weiteren Verlauf der Arbeit angewandt.

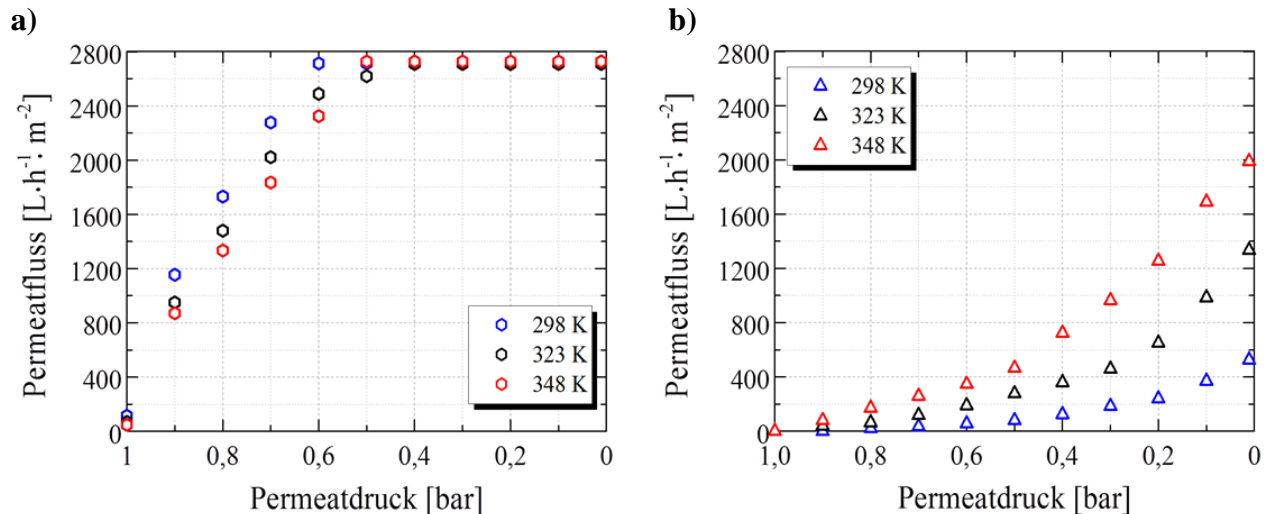
### 4.3 Einfluss der hydrothermalen Synthesezeit

Der Einfluss der Synthesebedingungen während der Herstellung von MFI-Zeolithmembranen, speziell Temperatur, hydrothermale Synthesezeit, Porengröße des Trägers, sowie Si/Al-Verhältnisse, ist von Wohlrab et al.<sup>[152]</sup> bereits umfänglich untersucht worden. Dabei konnten in Abhängigkeit der Synthesebedingungen optimierte Membranen in Bezug auf Selektivität oder Permeanz erhalten werden. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur Beurteilung der Membranqualität hatte sich die Membran mit hydrothormaler Synthesedauer von 48 h (MFI<sub>48h</sub>) (siehe für weitere Information Membran M3\* in Referenz [152]) als optimal hinsichtlich Selektivität und Permeanz unter erhöhtem Feeddruck erwiesen.

Im Laufe der experimentellen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat die Membran mit verlängerter hydrothormaler Synthese MFI<sub>72h</sub> eine hohe Stabilität unter den extremen Druckbedingungen auf der Permeatseite demonstriert. Um sich folglich einen Überblick über die Auswirkung der Synthesedauer auf die Trenn- und Permeationseigenschaften der MFI-Zeolithmembran unter permeatseitiger Absaugung zu verschaffen, wurde zusätzlich die Leistung der Membran MFI<sub>48h</sub> untersucht. Kürzere Synthesezeiten von 24 h wurden in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht, da in der Literatur bereits hingewiesen ist, dass sich unzureichende Reproduzierbarkeit bzw. unvollständige Kristallisation nachteilig auf die selektiven Eigenschaften dieser Membranen auswirken.<sup>[152, 250]</sup>

Zunächst wurden Einzelgasversuche mit MFI<sub>48h</sub> durchgeführt. Die daraus resultierenden Permeatflüsse der Einzelgase Methan und *n*-Butan durch diese Membran sind in Abbildung 4-16 dargestellt. Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass sich die Tendenz eines linearen Anstiegs der Permeatflüsse von Methan und dem exponentiellen Permeatflussanstieg von *n*-Butan bewahrt. Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit bei beiden Gasen ebenso, wie schon in Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 für MFI<sub>72h</sub> gezeigt, erhalten. Der Permeatfluss von Methan, der hier mit

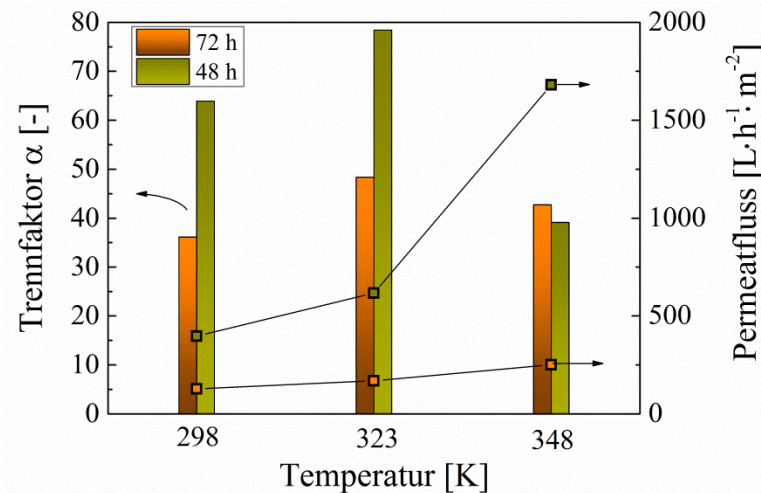
steigender Arbeitstemperatur von 298 K auf 348 K ebenfalls sinkt, nimmt zunächst linear zu, während er unterhalb eines Permeatdruckes von 0,5 bar abflacht. Dieser Effekt ist wiederum auf den unzureichenden Feedfluss, wie schon im Kapitel 4.2.2.1 diskutiert, zurückzuführen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Permeationsexperimenten mit der Membran MFI<sub>72h</sub> sind die hier beobachteten deutlich höheren Permeationsflüsse für beide Gase – Methan und *n*-Butan. Beim Permeatdruck von z.B. 0,01 bar und einer Temperatur von 298 K steigt der Permeatfluss von *n*-Butan auf 525 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, wobei die Membran MFI<sub>72h</sub> nur einen Permeatfluss von 181 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> aufweist. Die resultierende erhöhte Permeation korreliert gut mit den erhaltenen Daten aus der PP-Messung, da für die Membran MFI<sub>48h</sub> ein deutlich höherer Ausgangsfluss von 4418 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> im Vergleich zu einem Ausgangsfluss von 3500 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> für die MFI<sub>72h</sub> Membran detektiert wurde (siehe Abbildung 4-8).



**Abbildung 4-16:** Darstellung der Permeatflüsse von a) Methan und b) *n*-Butan durch die Membran MFI<sub>48h</sub> als Funktion des schrittweise reduzierten Permeatdruckes bei einem Feeddruck von 1 bar.

Um weitere Aussagen über die Trenneigenschaften der Membran MFI<sub>48h</sub> bei reduziertem Permeatdruck ( $p_{Perm.} = 0,01$  bar) treffen zu können, wurden Trennexperimente mit der Modellmischung bei Temperaturen zwischen 298 und 348 K durchgeführt, wobei der Feeddruck auf 1 bar konstant gehalten wurde. Die Abbildung 4-17 stellt die LPG-Abreicherungs-fähigkeit der beiden Membranen gegenüber. Die mit der kürzeren Syntheszeit hergestellte Membran (MFI<sub>48h</sub>) weist bei den eingestellten Temperatur- und Druckbedingungen deutlich bessere Trennfaktoren auf. Weiterhin geht dieses Verhalten mit einer signifikanten Erhöhung des Permeatflusses einher. Somit bestätigen sich die Beobachtungen von Wohlrab et al.<sup>[152]</sup>, dass sich

die Trenn- und Permeationseigenschaften der MFI-Membran durch die kürzere Syntheszeit von 48 h positiv beeinflussen lassen. An dieser Stelle kann bereits festgestellt werden, dass zwei unterschiedliche Membranen verfügbar gemacht worden sind, die je nach Anwendungsfall - entweder zur Konditionierung von Erdgas oder zur LPG-Isolation - ausgewählt werden sollten.



**Abbildung 4-17:** Effekt der hydrothermalen Syntheszeit druckstabiler MFI-Membranen auf Trennfaktor und Permeatfluss bei permeatseitiger Absaugung: bei 298 K,  $p_{Feed} = 1$  bar und  $p_{Perm.} = 0,01$  bar; Feedzusammensetzung: 92 Vol. % Methan : 8 Vol. % *n*-Butan.

Betrachtet man die in Tabelle 4-4 zusammengefassten Werte für die Permeat- bzw. Retentatzusammensetzungen, lässt sich erkennen, dass die Membran MFI<sub>48h</sub> eine ausgezeichnete Abreicherung des Retentats von dem höheren Alkan aufweist, was gut mit den hohen Trennfaktoren korreliert.

**Tabelle 4-4:** Einfluss der hydrothermalen Syntheszeit auf die Permeat- und Retentatzusammensetzung bei Temperaturen zwischen 298 K und 348 K,  $p_{Perm.} = 0,01$  bar,  $p_{Feed} = 1$  bar.

Temperatur [K]	Membran	Permeat [Vol.%]		Retentat [Vol.%]		$C_{n-C_4H_{10}}$ [-]	$\beta$ [-]
		CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
298 K	MFI <sub>48h</sub>	54,3	45,7	98,7	1,3	<b>5,7</b>	<b>9,7</b>
323 K		66,6	33,4	99,6	0,4	<b>4,2</b>	<b>5,8</b>
348 K		87,1	12,9	99,9	0,1	<b>1,6</b>	<b>1,7</b>
298 K	MFI <sub>72h</sub>	32,7	67,3	94,6	5,4	<b>8,4</b>	<b>23,7</b>
323 K		31,6	68,4	95,6	4,4	<b>8,6</b>	<b>24,9</b>
348 K		41,2	58,8	96,8	3,2	<b>7,4</b>	<b>16,4</b>



Somit konnten bei einer Temperatur von 348 K Retentatflüsse mit 99,9 Vol.% Methan detektiert werden. Hierbei hat die Erhöhung der Temperatur einen positiven Effekt auf die retentatseitige Abreicherung von *n*-Butan, allerdings zu Lasten der Anreicherung von *n*-Butan im Permeat. Die Temperaturerhöhung von 298 K auf 348 K führt zu einer Abnahme der *n*-Butan-Konzentration im Permeat von 45,7 % auf 12,9 %, was eine Verringerung des Anreicherungsfaktors  $C_{n-C_4H_{10}}$  von 5,7 auf 1,6 mit sich bringt. Die Selektivität  $\beta$  der Membran fällt von 9,7 bei 298 K auf 1,7 bei 348 K. Daraus lässt sich schließen, dass die Membran MFI<sub>48h</sub> für die Konditionierung von Erdgas gut geeignet ist, wobei diese durch eine Temperaturerhöhung noch weiter gefördert werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt die Membran MFI<sub>72h</sub> die Tendenz einer verbesserten Anreicherung des Permeatstroms mit dem höheren Alkan. Eine Temperaturerhöhung beeinflusst die *n*-Butan-Konzentration im Permeatstream aber nur mäßig. Der Gehalt an *n*-Butan im Permeat variiert zwischen 67,3 % und 58,8 %. Hierbei bewegt sich der Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$  zwischen 8,4 und 7,4. Eine Erhöhung der Temperatur auf 348 K trägt an dieser Stelle zu einer verbesserten Abreicherung von *n*-Butan im Retentatstrom bei, so dass der Gehalt an Methan auf bis zu 96,8 % steigt. Insgesamt lässt sich schließen, dass bei gewünschter LPG-Isolation die Anwendung der Membran MFI<sub>72h</sub> angemessen ist, da diese Membran eine ausgezeichnete Anreicherung der hohen Kohlenwasserstoffe vor allem bei Raumtemperatur erzielt. Wäre denn eine moderate Anreicherung des höheren Alkans im Permeat, kombiniert mit moderater Abreicherung dieses Alkans vom Retentat, das Trennproblem, ist eine Temperaturerhöhung bis auf 348 K empfohlen.

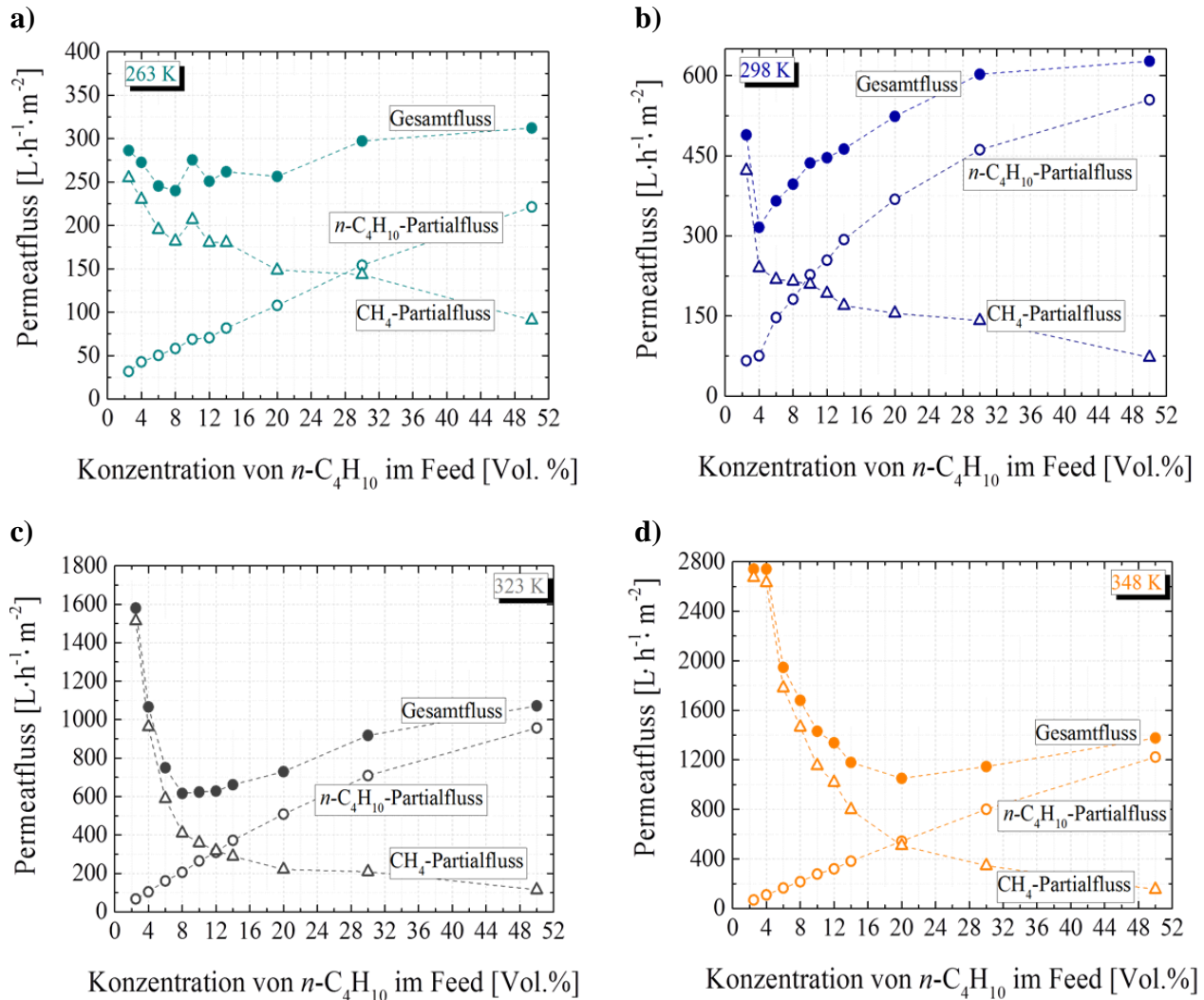
Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die Membran MFI<sub>48h</sub> eine wesentlich erhöhte Permeation aufweist. Dadurch kann eine ausgezeichnete retentatseitige Abreicherung von *n*-Butan im Retentat (bis zu 99,9 % Methan), sprich eine Taupunkterniedrigung bei moderater permeatseitiger Anreicherung von *n*-Butan erreicht werden. Dadurch wird die Membran MFI<sub>48h</sub> für die weiteren Experimente interessant, welche nachfolgend in den Kapiteln 4.4 und 4.5 diskutiert werden.

#### 4.4 Auswirkung der Feedzusammensetzung

Eine variierende Feedzusammensetzung (d.h. variierende Erdgasqualitäten) stellt einen weiteren Faktor dar, welcher die Trennleistung von MFI-Zeolithmembranen beeinflusst. Da der Einfluss der Feedzusammensetzung auf die Membranleistung insbesondere bei reduziertem Permeatdruck bislang nicht untersucht worden ist, wurde die Auswirkung des *n*-Butan-Anteils im

Feed zunächst in einer Reihe von Experimenten bei einem konstanten Feed- und Permeatdruck von 1 bar und 0,01 bar analysiert, wofür ein kontinuierlicher Feedfluss von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  eingestellt wurde. Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit bei den jeweiligen Feedzusammensetzungen verfolgt.

Abbildung 4-18 zeigt die Entwicklung der resultierenden Permeatflüsse in Abhängigkeit der  $n$ -Butan-Konzentration im Feed bei Temperaturen im Bereich von 263 K bis 348 K auf.



**Abbildung 4-18:** Darstellung der Permeatflüsse, sowie die entsprechenden  $\text{CH}_4$ - bzw.  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -Partialflüsse in Abhängigkeit der  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -Feedkonzentration bei a) 263 K, b) 298 K, c) 323 K und d) 348 K;  $p_{\text{Feed}} = 1 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Perm.}} = 0,01 \text{ bar}$ , Membran  $\text{MFI}_{48\text{h}}$ .

Dabei ist eine Tendenz zu höheren Gesamtpermeatflüssen mit zunehmender Temperatur für den Gesamtbereich der untersuchten Feedzusammensetzungen erkennbar. So findet sich beispielsweise bei 8 Vol. %  $n$ -Butan im Feed, eine Zunahme des Permeatflusses von  $240 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 263 K auf  $1680 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 348 K (Abbildung 4-18 a) und Abbildung 4-18 d)).

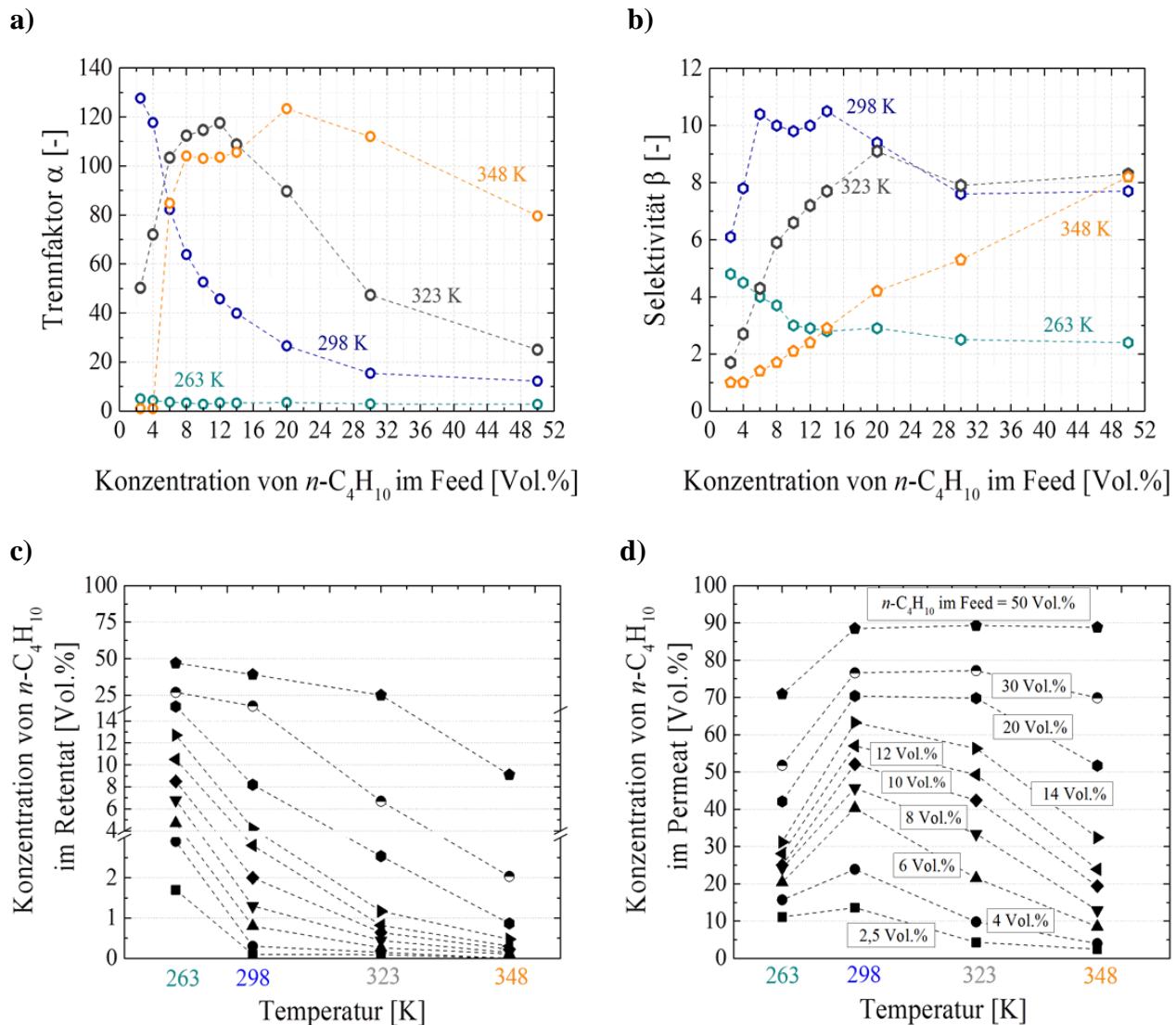
Wird die Temperatur während des Trennvorganges erhöht, verschiebt sich dann die Einflussnahme der Adsorptions- zugunsten von Diffusionseffekten, wie in Abbildung 3-1 gezeigt. In dem untersuchten Temperaturbereich ist jedoch *n*-Butan gegenüber Methan stets die bevorzugt adsorbierte Komponente (siehe Abbildung A2-2). Die Beweglichkeit der adsorbierten *n*-Butan-Moleküle und deren Permeanz werden durch den Temperaturanstieg erhöht. Die Tendenz der mit der Temperatur ansteigenden Permeanz  $\Pi_{n-C_4H_{10}}$  in Abhängigkeit der *n*-Butan Konzentration in Feed ist in Tabelle A2-3 gelistet. Es ist zudem auffällig, dass je höher die Konzentration von *n*-Butan im Feed ist, desto signifikanter wird der Methanfluss im Permeat verringert. Ähnliche Tendenzen wurden auch für die Permeation von Propan/Methan- bzw. Ethan/Methan-<sup>[231]</sup>, Propen/Ethen-<sup>[175]</sup> und *n*-Butan/Methan-<sup>[152]</sup> Gemischen durch Silikalith-Membranen in der Literatur berichtet. In Abbildung 4-18 a) fällt jedoch auf, dass für die Experimente bei 263 K relativ kleine, von der Feedzusammensetzung nahezu unabhängige Permeatflüsse zustande kommen. Ab 298 K durchlaufen hingegen die Permeatflüsse ein Minimum, wobei dieses bei 323 K und 348 K stärker ausgeprägt ist. In diesem Zusammenhang haben Wohlrab et al.<sup>[152]</sup> eine Differenzierung zwischen trennungsoptimierter und flussoptimierter MFI-Zeolithmembran eingeführt und für die beiden Membranen sowohl einen leichten Permeatflussanstieg nach dem Durchlaufen eines Minimums bei 348 K in Abhängigkeit der *n*-Butan-Konzentration, ähnlich wie in Abbildung 4-18 d), aufgezeichnet. Dieser Effekt lässt sich generell mit der unzureichenden Porenblockierung über die Membran bzw. geringem Feedfluss erklären. Bei den moderat erhöhten Temperaturen wird *n*-Butan aufgrund der erhöhten Mobilität, wie bereits diskutiert, schneller durch die Membran fließen, so dass bei geringen *n*-Butan-Konzentrationen keine vollständige Porenblockierung im Bereich des Retentatausgangs erreicht werden kann und dadurch auch Methan die Membran passieren wird (vgl. die CH<sub>4</sub>-Partialflüsse in Abbildung 4-18). Mit zunehmender *n*-Butan-Konzentration im Feed lassen sich immer mehr Poren in Richtung des Retentatausgangs blockieren und als Folge verringert sich der entsprechende Methanbeitrag zu dem Permeatfluss und somit der Gesamtpermeatfluss. Das Minimum des Permeatflusses bei 323 K und 348 K kommt zustande, wenn die CH<sub>4</sub>-Partialflüsse durch die *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-Partialflüsse eingeschränkt ist und verschiebt sich mit der Temperaturerhöhung von 298 K auf 348 K aufgrund der höheren Molekülmobilität zu höheren *n*-Butan-Konzentrationen im Feed.

Die resultierenden Trennfaktoren (Abbildung 4-19 a)) durchlaufen ein Maximum, wobei sich dieses Maximum mit ansteigender Temperatur zu höheren *n*-Butan-Konzentrationen im Feed

verschiebt und somit mit dem Minimum des Permeatflusses korreliert. So zum Beispiel, wurden die größten Trennfaktoren bei 263 K für das Feedgemisch mit 2,5 Vol. % *n*-Butan erreicht, während sich das Maximum bei 348 K zu dem Gemisch mit 20 Vol. % *n*-Butan verlagert. Keine signifikante Veränderung der Trennfaktoren wurde mit dem Anstieg des *n*-Butangehaltes im Feed für die Versuche bei 263 K registriert, was auf die nahezu konstanten Flüsse entlang der Membran zurückzuführen ist. Im Kontrast dazu wurde eine exponentielle Abnahme der Trennfaktoren für die Experimente bei 298 K verzeichnet. Hier, bei ansteigenden *n*-Butan-Konzentrationen (von 2,5 Vol.% auf 50 Vol.%) im Feed, wurden abnehmende Trennfaktoren  $\alpha$  von 127 auf 12 ermittelt. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 323 K bewirkt eine Zunahme der Trennfaktoren  $\alpha$  mit einem Maximalwert von 117 bei 12 Vol. % *n*-Butan im Feed. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die binären Gemischexperimente bei 348 K festgestellt. Dabei wurde einen maximalen Trennfaktor  $\alpha$  von 123 für die Versuche mit 20 Vol. % *n*-Butan im Feed beobachtet.

Laut der in der Literatur beschriebenen Permeationsmessungen wird hingegen mit steigendem *n*-Butangehalt im Feed ein beständiger Anstieg des Trennfaktors<sup>[152, 262, 270]</sup> beobachtet, was dadurch zu erklären ist, dass die ansteigende Konzentration der bevorzugt adsorbierten Komponente im Feed eine Intensivierung der Porenblockierung bewirkt. Diese Studien sind jedoch unter Atmosphärendruck auf der Permeatseite durchgeführt. Im Gegensatz dazu, wie schon im Kapitel 4.2.2 gezeigt wurde, beeinflusst das Anlegen von Vakuum auf der Permeatseite stark die molekularen Beladungen der adsorbierten Moleküle im MFI-Zeolith. Der Trennprozess wird also bei den verschiedenen, experimentellen Konfigurationen in zwei unterschiedlichen Regionen der Adsorption betrieben. Beim atmosphärischen Druck auf der Permeatseite und ansteigenden feedseitigen Druck wird der Trennprozess im Abflachungsbereich der Adsorptionsisotherme (Sättigungsbereich) geführt, so dass hier die Effekte der Porenblockierung ausschlaggebend sind. Bei permeatseitiger Absaugung wird hingegen nicht nur im Bereich der Sättigung, sondern auch im Beladungsabfall der Adsorptionsisotherme gearbeitet. Dies impliziert das Konzept, dass bei den angewandten Bedingungen die steileren Beladungsgradienten zwischen Feed und Permeat (siehe Abbildung A2-2) und die daraus resultierende verbesserte Abführung der bevorzugt adsorbierten *n*-Butan-Moleküle für das hier beobachtete Verhalten entscheidend sind. In Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse wird ein deutlicher Hinweis auf Synergieeffekte zwischen Adsorption und verbesserten Beladungsgradienten durch die Anwendung permeatseitiger Absaugung gegeben. Bei

Anwendung von reduziertem Permeatdruck resultieren Retentatzusammensetzungen, die sich erheblich von der jeweiligen Feedzusammensetzung unterscheiden. Aufgrund der verbesserten Desorption passieren mehr *n*-Butan-Moleküle die Membran, sprich das Retentat reichert sich von *n*-Butan ab, wobei die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente Methan steigt. Außerdem fällt die *n*-Butan-Konzentration im Retentat bei geringen Konzentrationen im Feed schneller ab, da hier die Beladungsgradienten durch die Membran stärker ausgeprägt sind (siehe Abbildung A2-2) und somit eine erhöhte *n*-Butan-Permeation gewährleistet wird.



**Abbildung 4-19:** Darstellung der entsprechenden a) Trennfaktoren und b) Selektivitäten, sowie Einfluss des Gehalts von *n*-Butan im Feed auf c) die Retentat- und d) Permeatzusammensetzung bei Temperaturen zwischen 263 K und 348 K;  $p_{Feed} = 1$  bar,  $p_{Perm.} = 0,01$  bar.

Bei 263 K wird nur eine gewisse *n*-Butan-Anreicherung im Permeat erreicht, während sich die *n*-Butan-Konzentration im Retentat nur wenig von der *n*-Butan-Konzentration im Feed

unterscheidet (Abbildung 4-19 c) und d)). Die erzielten Ergebnisse können auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass bei dieser Temperatur die Beweglichkeit der adsorbierten *n*-Butan-Moleküle deutlich verringert ist. Eine Temperaturerhöhung auf 298 K begünstigt einen sprunghaften Anstieg der *n*-Butan-Anreicherung im Permeat, wie dies in Abbildung 4-19 d) zu sehen ist, allerdings bei moderater *n*-Butan-Abreicherung im Retentat (siehe Abbildung 4-19 c). Wie von Vroon et al.<sup>[224]</sup> gezeigt wurde, reduziert sich der Permeatfluss von Methan durch eine MFI-Membran in Anwesenheit von *n*-Butan aufgrund dessen bevorzugter Adsorption um Faktor 50 bei 298 K. In diesem Zusammenhang steht die hier beobachtete sehr hohe *n*-Butan-Anreicherung im Permeat als direkte Folge einerseits der hohen Beladungen von *n*-Butan in den Zeolithporen bzw. an der Membranoberfläche und der aufgrund dieser Porenblockierung stark verringerte Methanpermeation (siehe Abbildung 4-18 b)) und andererseits der im Vergleich zu 263 K höheren Mobilität der adsorbierten *n*-Butan-Moleküle. Die Prozessführung bei 298 K liefert zudem die größten Selektivitäten bzw. Trennschärfen, wobei sich ihre Abhängigkeit von der *n*-Butan-Konzentration mit einer "Vulkan-Kurve" beschreiben lässt. In dem Konzentrationsbereich zwischen 6 und 14 Vol. % zeigt die Membran eine nahezu konstante Trennschärfe von ca. 10.

Eine moderate Temperatursteigerung auf 323 K oder 348 K trägt zu stärker ausgeprägten Beladungsgefällen im Vergleich zu der jeweiligen Adsorptionsisotherme bei 298 K (siehe Abbildung A2-2) bei. Die entsprechenden Selektivitäten sinken bei 323 K jedoch ab, da sich die Anreicherung im Permeat leicht verschlechtert. Ein Temperaturanstieg auf 348 K führt hingegen zu einer nahezu kompletten Abreicherung des Retentates von *n*-Butan für den Gesamtbereich der untersuchten Feed-Konzentrationen (außer bei einer Feed-Konzentration von 50 Vol. % *n*-Butan, wo 9 Vol. % *n*-Butan auf der Retentatseite detektiert wurden), auf Kosten einer geringen Anreicherung von *n*-Butan im Permeat. Die beobachtete ausgezeichnete Abreicherung von *n*-Butan im Retentat bei 348 K ist eine direkte Folge der sehr hohen Permeatflüsse durch die Membran. Die verschlechterte Anreicherung der Permeatflüsse mit *n*-Butan ist zum Teil der höheren Methan-Permeation, gerade bei den geringen *n*-Butan-Konzentrationen im Feed, geschuldet.

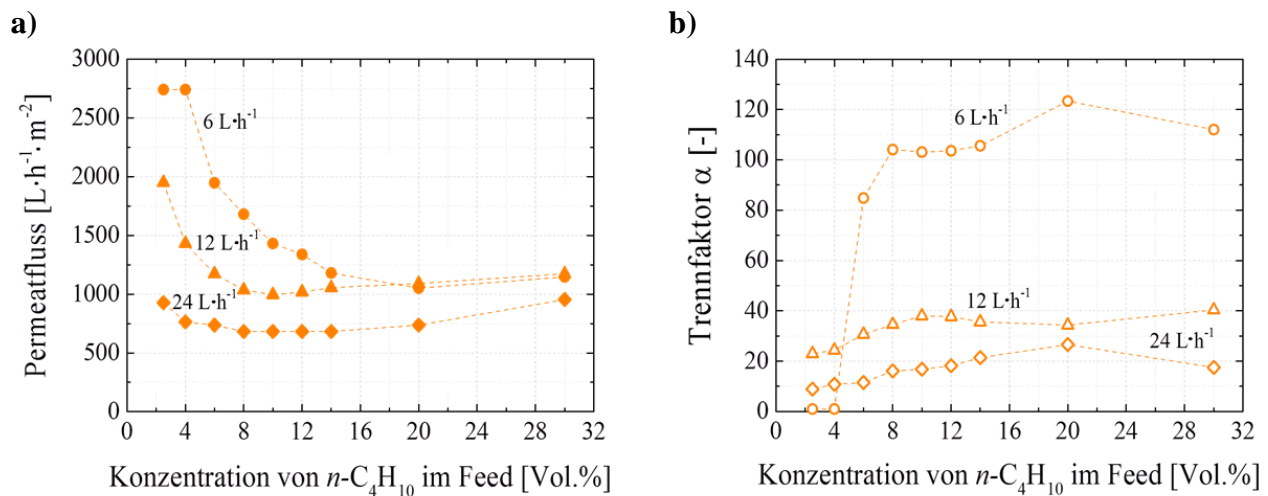
Wie von Vroon et al.<sup>[224]</sup> gezeigt wurde, sinkt der Permeatfluss von Methan in einer Mischung nur um Faktor 2 in Anwesenheit von *n*-Butan bei erhöhten Temperaturen. Die erhöhten Methanflüsse durch die Membran können auf die erhöhten Diffusionskoeffizienten von *n*-Butan bei 348 K und dem daraus resultierenden Anstieg der durchschnittlichen Entfernung

zwischen zwei adsorbierten *n*-Butan-Moleküle in den Poren zurückgeführt werden, so dass Methan und *n*-Butan unabhängiger durch die Membran diffundieren können. Die *n*-Butan-Beladung nimmt im MFI-Zeolith bei 348 K nur leicht ab. Somit werden die Diffusionseigenschaften mitbestimmend.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die starke *n*-Butan-Abreicherung im Fall geringer *n*-Butan-Konzentration im Feed gerade bei moderat erhöhten Temperaturen keine effektive Porenblockierung im Retentatausgang gewährleistet, so dass hierbei eine Erhöhung des Feedflusses erforderlich wird.

#### 4.5 Einfluss des Feedvolumenstroms

Der Einfluss des Feedvolumenstroms wurde als Funktion der *n*-Butan-Konzentration im Feed bei konstanter Temperatur von 348 K und Permeatdruck von 0,01 bar untersucht, wobei der Feeddruck auf 1 bar eingestellt wurde. Eine Erhöhung des Feedvolumenstroms von 6 L·h<sup>-1</sup> bis zu 24 L·h<sup>-1</sup> führt hierbei zu geringeren Permeatflüssen sowie zu abnehmenden Trennfaktoren für alle untersuchten Feedzusammensetzungen, wie dies in Abbildung 4-20 zu sehen ist.



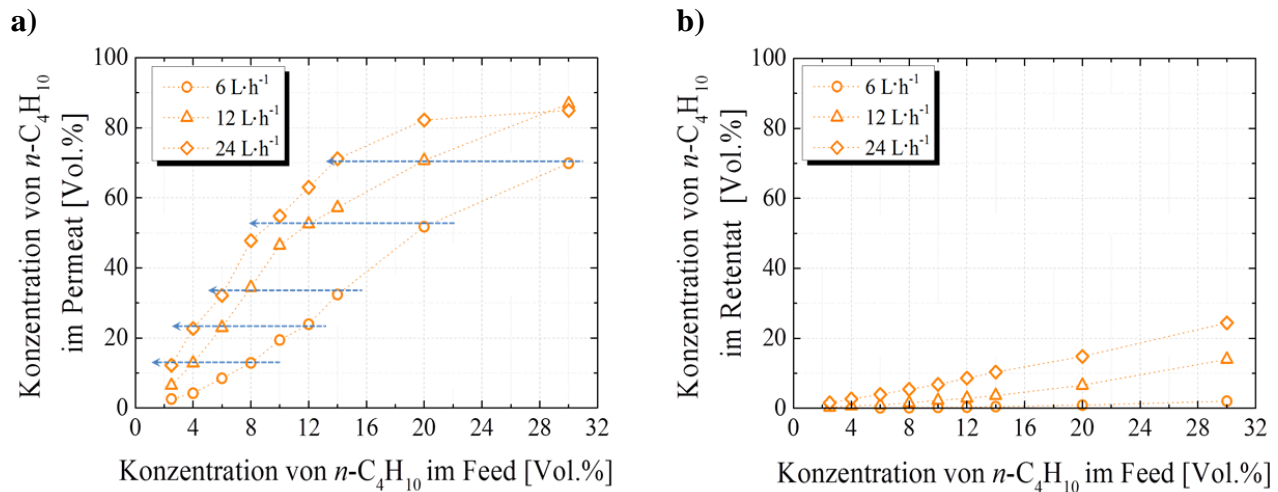
**Abbildung 4-20:** Einfluss des ansteigenden Feedvolumenstroms auf **a)** Trennfaktor und **b)** Permeatfluss bei 348 K,  $p_{Feed} = 1$  bar und  $p_{perm.} = 0,01$  bar.

Für die Mischungen mit 2,5 Vol. % bzw. 4 Vol. % *n*-Butan in Methan permeiert der Gesamtfeed von 6 L·h<sup>-1</sup> vollständig durch die Membran. Wie bereits diskutiert, ist dies einerseits der extrem erhöhten Mobilität von *n*-Butan und andererseits der unzureichenden *n*-Butan-Konzentration zur effizienten Porenblockierung geschuldet. Eine Erhöhung des *n*-Butangehalts im Feed auf 6 Vol. % führt zu einer Abnahme des Permeatflusses und daher steigt der Trennfaktor, wobei sich

der Trend der abnehmenden Permeatflüsse bis zu einer Konzentration von *n*-Butan im Feed von 14 Vol. % bewahrt. Eine weitere Steigerung der *n*-Butan-Konzentration im Feed führt zu gleichbleibenden Permeatflüssen.

Bei einem Feedfluss von  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  sinkt der Permeatfluss zunächst mit zunehmendem *n*-Butangehalt im Feed, erreicht ein Minimum von  $995 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei 10 Vol. % *n*-Butan und nimmt nachher leicht mit weiterer Erhöhung der *n*-Butan Konzentration zu. Die Experimente mit einem Feedvolumenstrom von  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  weisen ein ähnliches Kurvenverhalten auf, welches einen weiteren Abfall der Permeatflüsse und der Trennfaktoren zeigt. Offensichtlich kann unter höheren Feedflüssen eine bessere Porenblockierung über die Membran bzw. konstantere *n*-Butan Abreicherung entlang der Membran gewährleistet werden, die eine Verminderung der Permeatflüsse mit sich bringt. Die Anwendung von einem Feedfluss von  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  verursacht eine nahezu stationäre Permeation durch die Membran, gewissermaßen unabhängig von der Feedzusammensetzung.

Um den Membrantrennvorgang näher zu verstehen, soll auch ein Augenmerk auf die in Abbildung 4-21 dargestellten Konzentrationen von *n*-Butan im Permeat und Retentat gerichtet werden.



**Abbildung 4-21:** Einfluss des Feedflusses auf die jeweilige a) Permeat- und b) Retentatzusammensetzung für die Trennexperimente bei 348 K,  $p_{Feed} = 1 \text{ bar}$ , und  $p_{Perm.} = 0,01 \text{ bar}$ .

Anhand Abbildung 4-21 lässt sich der Effekt des Stufenschnitts *SC*, welcher den Kompromiss zwischen permeatseitiger Anreicherung und retentatseitiger Abreicherung wiedergibt, erkennen. Der Stufenschnitt *SC*, definiert als Verhältnis des Permeatflusses zu dem jeweiligen Feedfluss (siehe Gleichung (A-0-10)) kann aus Tabelle A2-4 entnommen werden. Ein Feedvolumenstroms



von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  führt zu einer fast kompletten Abreicherung der Retentatflüsse von *n*-Butan, wie in Abbildung 4-21 b) zu sehen ist. Nur eine mäßige Anreicherung von *n*-Butan im Permeat konnte jedoch in diesem Fall erreicht werden (Abbildung 4-21 a)). Dies ist zum größten Teil bedingt durch den geringen Feedfluss, welcher in einem hohen Stufenschnitt *SC* resultiert. Der hohe Stufenschnitt *SC* unter diesen experimentellen Bedingungen reduziert die Permeanz von *n*-Butan und damit die Selektivität  $\beta$  (siehe Tabelle A2-4). Es ist andererseits ersichtlich, dass ein höherer Feedfluss den Stufenabschnitt *SC* deutlich reduziert und zu einer schlechteren Abreicherung von *n*-Butan entlang der Membran beiträgt. Die resultierenden Permeanzen an *n*-Butan sind deutlich größer als im Vergleich zu dem Feedvolumenstrom von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , wie in Tabelle A2-4 gezeigt. Diese korrelieren mit den ansteigenden Selektivitäten.

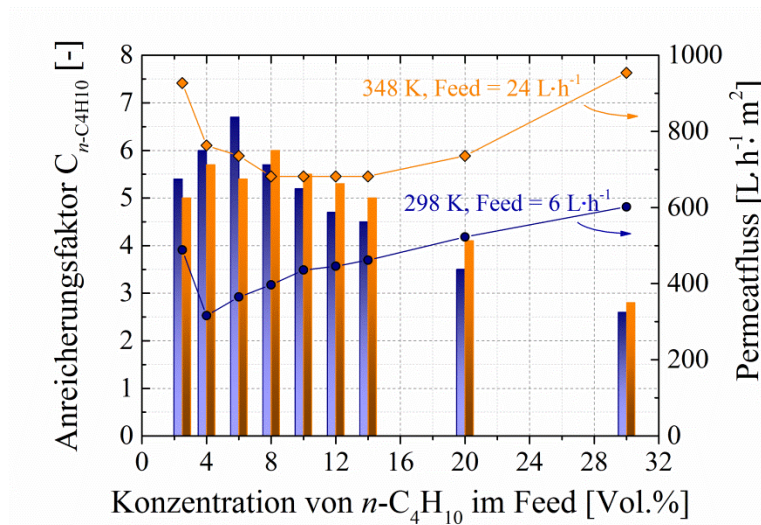
Die bereits diskutierten Ergebnisse können mit den experimentellen Daten berichtet von Tsai et al.<sup>[271]</sup> verglichen werden. Die Arbeitsgruppe untersuchte die Trennung von äquimolaren  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Gemischen mit einer mikroporösen Silikamembran in Abhängigkeit des Feedvolumenstroms bei 298 K und berichtete von einem positiven Effekt des erhöhten Feedvolumenstroms zum einen hinsichtlich der leicht erhöhten  $\text{CO}_2$  Permeanz und zum anderen auf die erhaltene Aufkonzentration von  $\text{CO}_2$  im Permeat.

Darüber hinaus lässt sich auch eine weitere interessante Tendenz aus Abbildung 4-21 ableiten. Beim Anlegen von höheren Feedflüssen sind nur noch geringere *n*-Butan-Konzentrationen im Feed notwendig, um eine gleichbleibende *n*-Butan-Anreicherung im Permeat zu erzielen. Dieser Effekt ist durch die horizontalen blauen Pfeile in Abbildung 4-21 veranschaulicht. So zum Beispiel, ergibt sich aus der Trennung eines Feedvolumenstroms von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  mit einer Konzentration von *n*-Butan von 8 Vol. % im Permeat 12,9 Vol. % *n*-Butan. Jedoch ist aber eine *n*-Butan-Konzentration von 4 Vol. % bei dem Zufuhr eines Feedflusses von  $12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  schon ausreichend, um die gleiche *n*-Butan Anreicherung im Permeat zu realisieren. Ähnlicherweise genügt eine Konzentration von 2,5 Vol. % *n*-Butan im Feedvolumenstrom von  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , um einen Permeatstrom mit 12,2 Vol. % *n*-Butan auszumachen.

### ***Effektivere Ausnutzung der Membranfläche***

Aus den im Kapitel 4.4 bereits diskutierten Ergebnissen geht hervor, dass die Prozessführung bei 298 K die optimale Temperaturbedingung liefert, um eine ausreichend hohe Anreicherung von *n*-Butan im Permeat bei gleichzeitig angemessener *n*-Butan Abreicherung im

Retentat zu gewährleisten. Abbildung 4-22 illustriert einen Vergleich der Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  zwischen den Versuchen bei 298 K, und diesen bei 348 K. Die Anwendung eines höheren Feedvolumenstroms von  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  bei 348 K hat in erster Linie eine vergleichbare *n*-Butan-Anreicherung wie bei den Experimenten bei 298 K mit Feedvolumenstrom von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  zur Folge. Zunächst werden bei 348 K etwas kleinere *n*-Butan Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$  im Bereich der kleineren *n*-Butan-Konzentrationen im Feed (bis 8 Vol. %) erhalten. Allerdings führt eine weitere Erhöhung der *n*-Butan-Konzentration im Feed zu höheren Anreicherungsfaktoren  $C_{n-C_4H_{10}}$ . Darüber hinaus wird die Tendenz der ausreichenden *n*-Butan-Abreicherung im Retentat, durch die Einstellung einer höheren Temperatur und eines höheren Feedvolumenstroms, beibehalten.



**Abbildung 4-22:** Vergleich der Anreicherungsfaktoren  $C_{nC_4H_{10}}$  und der Permeatflüsse zwischen den Experimenten bei 298 K mit Feedvolumenstrom von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  und den jeweiligen Experimenten bei 348 K mit Feedvolumenstrom von  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $p_{Feed} = 1 \text{ bar}$ , und  $p_{Perm.} = 0,01 \text{ bar}$ .

An dieser Stelle muss man besonders unterstreichen, dass die hier erhaltenen Ergebnisse die Bedeutung der präzisen Auswahl der Betriebsbedingungen in Abhängigkeit der gewünschten Trennung zum Vorschein bringen. Um also bei 348 K eine annähernd gleiche *n*-Butan-Anreicherung wie bei den Experimenten bei 298 K zu erreichen, können höhere Feedvolumenströme eingestellt und somit eine effektivere Ausnutzung der Membranfläche erreicht werden.

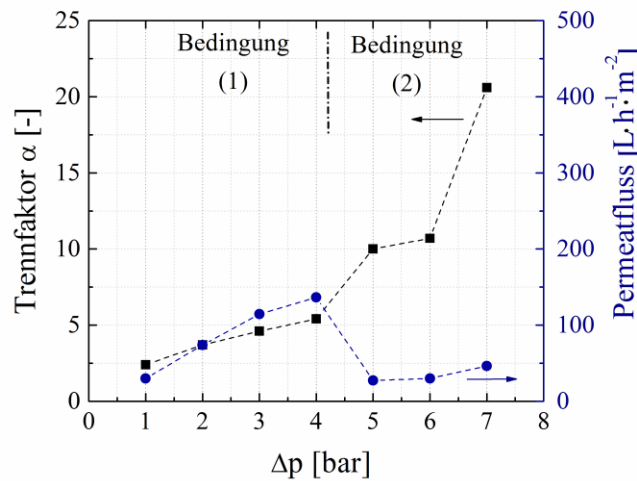
## 4.6 Kombination von Membrantrennung und Gaskondensation

Im Fokus dieses Kapitels steht die Untersuchung des Einflusses von Kondensationseffekten auf die Trennleistung der MFI-Zeolithmembranen während adsorptionsbasierter Trennung von *n*-Butan/Methan-Gemischen. Durch das Unterschreiten des Alkan-Taupunktes kann eine selektive Adsorptionsschicht *in-situ* gebildet werden und somit zu Verbesserung der Trennselektivität bzw. der Permeation beitragen. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Kondensationsereignisse laut der im Kapitel 4.1.4 bereits definierten experimentellen Konfigurationen, nämlich Bedingung (2): Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas</sub>, Bedingung (3): Feed<sub>gas</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub> und Bedingung (4): Feed<sub>gas/Flüssig</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub> vorgestellt und diskutiert.

### 4.6.1 Prozessführung unter Bedingung (2): Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas</sub>

Zuerst wurde ein Kondensationsereignis simuliert, welches in den Rohrleitungen oder in den Gasbehandlungsanlagen aufgrund von Temperaturschwankungen auftreten könnte (Abbildung 4-6 a), Bedingung (2)). Experimentell wurde das eingespeiste Feedgas rasch von 298 K auf 253 K abgekühlt. In Einklang zu den abgeleiteten Phasengrenzen (siehe Abbildung 4-5) erfolgt bei 253 K der Phasenübergang des Gasgemischs bestehend aus 90 Vol. % Methan und 10 Vol. % *n*-Butan bei einem Feeddruck von etwa 4,5 bar. Der Einfluss der Kondensation auf das Trennverhalten der Membran bzw. auf die Trennleistung und die Permeatflüsse ist in Abbildung 4-23 gezeigt. Bis zum Feeddruck von 5 bar und bei konstanten Permeatdruck von 1 bar wurde ein linearer Anstieg des Trennfaktors und des Permeatflusses beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, dass bei den eingestellten experimentellen Bedingungen die beiden Komponenten Methan und *n*-Butan im Gaszustand sind. Bei einer transmembranen Druckdifferenz von 1 bis 4 bar ( $p_{Feed} = 2$  bis 5 bar) steigt der Trennfaktor  $\alpha$  von 2,4 auf 5,4 und der Permeatfluss von 30 auf 136,4 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> an. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass diese Werte deutlich niedriger als im Fall der bei 298 K durchgeführten Experiment aufgrund der verringerten Beweglichkeit/Mobilität der adsorbierten *n*-Butan-Moleküle ausfallen.

Mit zunehmender Kondensation im Feed wurde eine signifikante Erhöhung des Trennfaktors detektiert. Bei einem Feeddruck zwischen 6 und 8 bar wird eine rapide Zunahme des Trennfaktors  $\alpha$  von 10,0 auf 20,6 beobachtet, welche mit einer drastischen Erniedrigung des Permeatflusses auf 27,3 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> einhergeht.



**Abbildung 4-23:** Entwicklung des Trennfaktors  $\alpha$  und des Permeatflusses bei der Trennung eines Gemisches bestehend aus 90 Vol. % Methan und 10 Vol. % *n*-Butan in Abhängigkeit der Druckdifferenz ( $p_{\text{Perm.}} = 1 \text{ bar}$ );  $T = 253 \text{ K}$ ; Feedvolumenstrom =  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; Phasentrennung auf der Feedseite tritt bei Druck von 4,5 bar auf (Abbildung 4-6 a), Bedingung (2)).

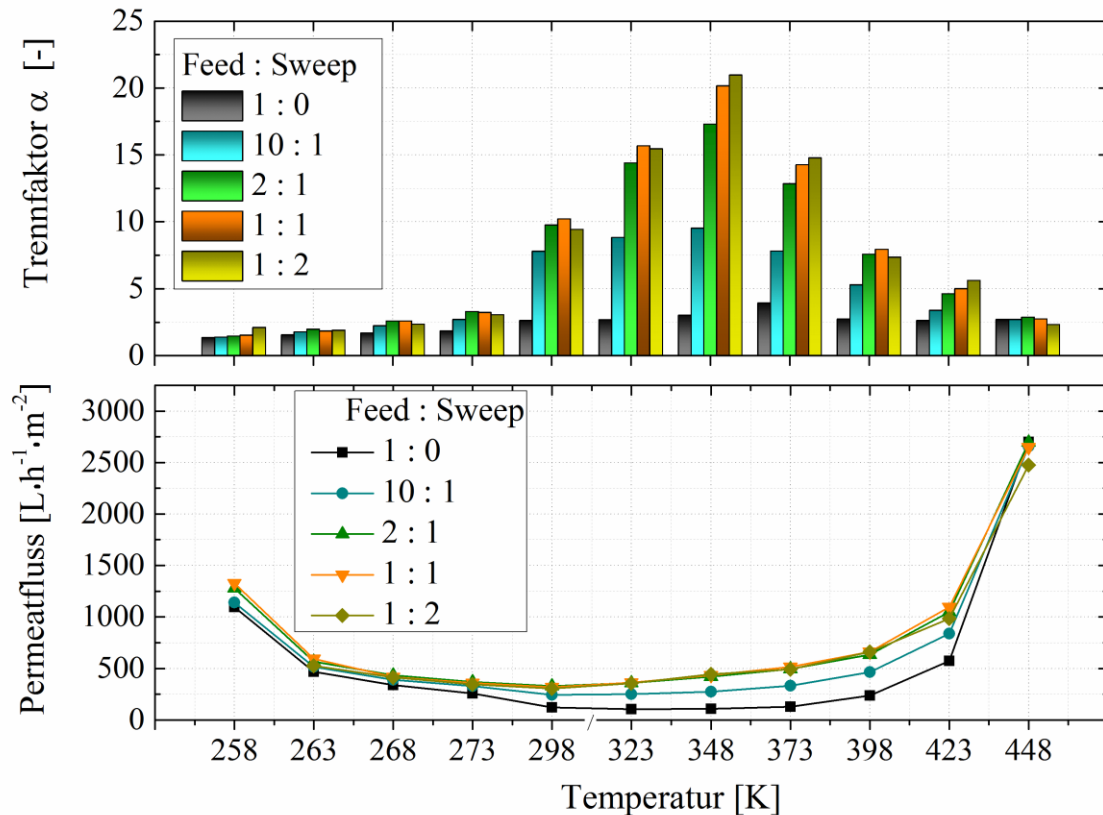
Es kann angenommen werden, dass in diesem Druckbereich das Unterschreiten des Taupunktes zu einer Flüssigfilmabscheidung, sozusagen zur Bildung einer selbst induzierten Adsorptionsschicht aus LPG führt, welche mesoskopische Defektstellen in der Membran verschließt, so dass weniger Methanmoleküle die Membran passieren können.

Dem Zustandsdiagramm entsprechend (siehe Abbildung 4-5) ist das vorliegende Alkangemisch im Permeat vollständig gasförmig. Somit kann die Trennung des zweiphasigen Alkangemisches, vorliegend im Feedraum, unter nachfolgendem Eindampfen im Permeatraum als Spezialfall einer Membrandestillation betrachtet werden.

#### 4.6.2 Prozessführung unter Bedingung (3): $\text{Feed}_{\text{gas}}/\text{Permeat}_{\text{gas/flüssig}}$

Als nächstes wurde versucht, Trennversuche unter Bedingung (3) (siehe Abbildung 4-6 b)) durchzuführen, so dass das höhere Alkan *n*-Butan im Permeatraum auskondensiert. Abbildung 4-24 zeigt die Entwicklung des Trennfaktors  $\alpha$  und des Permeatflusses in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Gasgemisch bestehend aus 75 Vol. % Methan und 25 Vol. % *n*-Butan. Laut Abbildung 4-5 b) befindet sich das Ausgangsgemisch beim Feeddruck von 2 bar und bei einer Temperatur von 258 K in dem einphasigen Bereich nahe dem Taupunkt. Das Überqueren der Membran hat eine Anreicherung von *n*-Butan zur Folge und somit wäre eine Verflüssigung des Alkans zu erwarten. Dieses Verhalten konnte jedoch experimentell nicht

realisiert und beobachtet werden. Stattdessen wurde ein sehr hoher Permeatfluss bei einem Trennfaktor  $\alpha$  von etwa 1,5 gemessen. Offensichtlich führt der hohe Methanfluss bei dieser niedrigen Temperatur zu niedriger Trennselektivität. Aus diesem Grund konnte keine Verflüssigung von *n*-Butan erzielt werden.



**Abbildung 4-24:** Entwicklung des Trennfaktors  $\alpha$  und des Permeatflusses bei der Trennung eines Gemisches bestehend aus 75 Vol. % Methan und 25 Vol. % *n*-Butan in Abhängigkeit der Temperatur;  $p_{Feed} = 2$  bar;  $p_{Perm.} = 1$  bar; Feedvolumenstrom =  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ; Sweepgas entsprechend  $0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  und  $12 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ; Versuch der Durchführung unter Bedingung (3) (Abbildung 4-6 b).

Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur Reduzierung der Permeatflüsse, wobei die entsprechenden Trennfaktoren leicht ansteigen. Die Anwendung von Sweepgas weist im Temperaturbereich bis 298 K keinen wesentlichen Einfluss auf die Permeatflüsse bzw. die Trennfaktoren. Ab 298 K löst eine weitere Temperaturerhöhung bis auf 348 K einen steilen Anstieg der Trennfaktoren unter Anwendung vom Sweepgas aus, wobei sich eine Steigerung der Sweepgas-Menge positiv auf die Permeatflüsse bzw. auf die Trennfaktoren auswirkt. Dieses Verhalten lässt sich einerseits mit der verbesserten Mobilität der adsorbierten Spezies bei moderat erhöhter Temperatur und andererseits durch den erleichterten Abtransport der

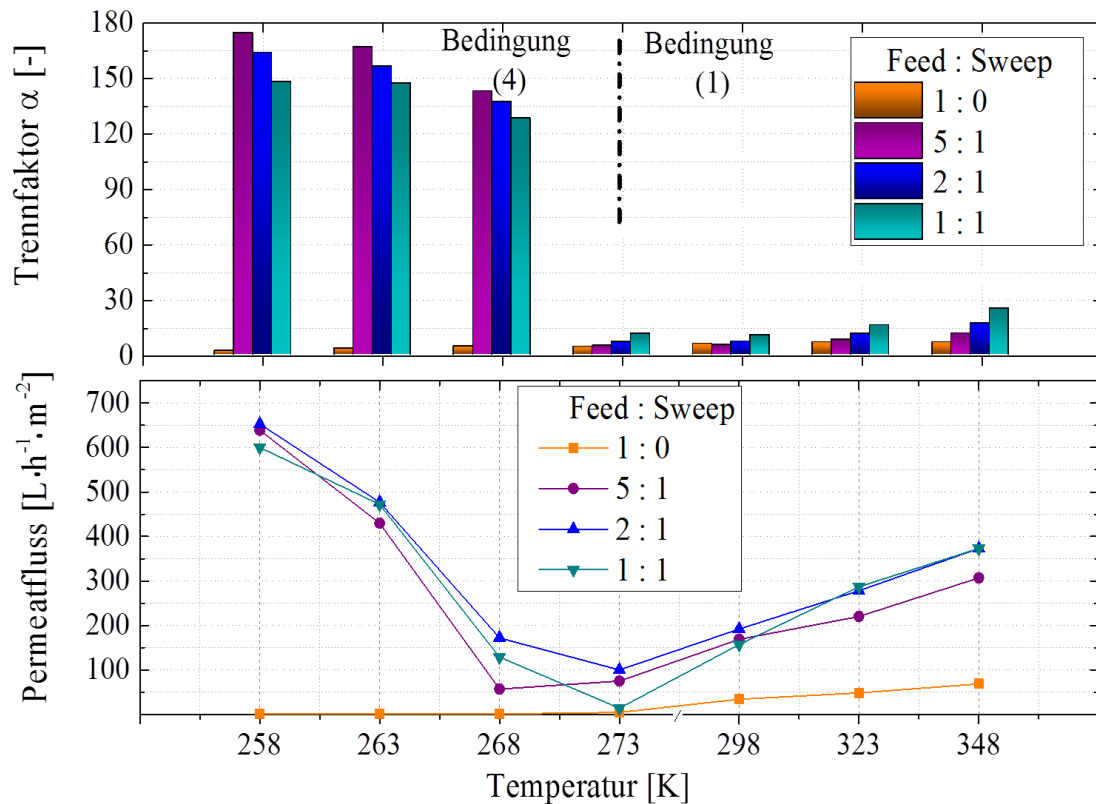
permeierenden Spezies auf der Permeatseite, hervorgerufen durch die Anwendung vom Sweepgas, begründen. Wohlrab et al.<sup>[152]</sup> sind auch auf diesen Aspekt eingegangen und haben den positiven Effekt der Temperatur auf die Selektivität und die Permeatflüsse für Methan/*n*-Butan-Gemische gezeigt. Beim Überschreiten eines Maximums von etwa 348 K nimmt jedoch der Einfluss der *n*-Butan-Adsorption stark ab, so dass die Trennung nur von der Molekülgröße abhängig ist.<sup>[186, 187]</sup> Infolgedessen wird hier einen Rückgang der Trennfaktoren beobachtet.

Daraus kann man also zum Schluss kommen, dass das experimentelle Realisieren der Bedingung (3) nur bei Temperaturen möglich wäre, bei denen die Beweglichkeit der adsorbierten Spezies hoch genug ist. Laut der Isothermen in Abbildung 4-3 könnte dies der Fall bei niedrigerer Konzentration an *n*-Butan im Feed und bei Prozessführung unter hohem Druck sein, also im technologisch relevanten Bereich.

#### **4.6.3 Prozessführung unter Bedingung (4): Feed<sub>gas/flüssig</sub>/Permeat<sub>gas/flüssig</sub>**

Weiterhin wurde das Taupunktverhalten eines Gemisches bestehend aus 50 Vol. % Methan und 50 Vol. % *n*-Butan genutzt, um eine Prozessführung unter Bedingung 4) (siehe Abbildung 4-6 a)), d.h. Verflüssigung von *n*-Butan sowohl im Feedraum als auch im Permeatraum hervorzurufen. Abbildung 4-25 stellt die Entwicklung des Trennfaktors  $\alpha$  und des resultierenden Permeatflusses in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die Experimente wurden bei Feeddruck von 2 bar und konstantem Permeatdruck von 1 bar durchgeführt. Bei hohen Konzentrationen von *n*-Butan sind die entsprechenden Taupunkt-Isothermen (siehe Abbildung 4-4) in einem flachen Regime, was die Verdampfung von *n*-Butan im Permeat beschränkt. Ohne das Anwenden von Sweepgas und mit Temperaturabnahme nimmt der Trennfaktor  $\alpha$  von 6,9 bei 298 K auf 2,2 bei 258 K ab. Dieser Abfall kann nur bedingt mit der geringeren Beweglichkeit der *n*-Butan-Moleküle erklärt werden. Stattdessen sollte die Trennfaktorabnahme vor allem der Verflüssigung im Permeat zugeschrieben werden, da sich das höhere Alkan, nämlich *n*-Butan, im Permeatraum kondensiert aufhält, während das permeierende Methan gasförmig bleibt und gemessen wird. Um das Aufnehmen dieses verflüssigten *n*-Butans und dessen Verdampfung von der Membranoberfläche zu ermöglichen, wurde Sweepgas (Argon) eingesetzt. Dabei wurde ein plötzlicher Anstieg des Trennfaktors  $\alpha$  bei 268 K erreicht. Im Einklang zu den berechneten Taupunktkurven kondensiert *n*-Butan sowohl im Feedraum als auch im Permeatraum (siehe die schematische Darstellung des Übergangs von Bedingung (1) zu Bedingung (4) in Abbildung A2-

3 a)). Bei noch niedrigeren Temperaturen konnte eine weitere Erhöhung der Trennleistung registriert werden. Beim Verwenden eines Sweepgases mit Volumenstrom von  $1,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  bei Temperatur von 258 K konnte das Gemisch mit einem Trennfaktor  $\alpha$  von etwa 174 abgetrennt werden. Außerdem erhöhte sich der Permeatfluss bis zu einem Wert von  $650 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei dieser Temperatur.



**Abbildung 4-25:** Entwicklung des Trennfaktors  $\alpha$  und des Permeatflusses bei der Trennung eines Gemisches bestehend aus 50 Vol. % Methan und 50 Vol. % *n*-Butan in Abhängigkeit der Temperatur;  $p_{Feed} = 2 \text{ bar}$ ;  $p_{Perm.} = 1 \text{ bar}$ ; Feedvolumenstrom =  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; Sweepgas entsprechend  $0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  und  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; Bedingung (4) (siehe Abbildung 4-6 a)) wurde bei einer Temperatur von 268 K erreicht.

Der Einfluss des Sweepgases auf die Trennleistung kehrt sich jedoch bei höheren Temperaturen um. In dem einphasigen Bereich bei einer Temperatur ab 273 K nimmt der Trennfaktor mit ansteigendem Sweepgasvolumenstrom zu. Als direkte Konsequenz des höheren Sweepgasvolumenstroms wird der effektive Partialdruck von *n*-Butan verringert, was zu einer verstärkten Desorption von der Membranoberfläche auf der Permeatseite führt und eine Erhöhung der Trennleistung bewirkt. Jedoch löst im zweiphasigen Bereich ein ansteigender Sweepgasvolumenstrom einen geringeren Einfluss auf die Trennleistung aus. In der Praxis kann

jedoch der Einsatz von Sweepgas ungünstig bzw. unzweckmäßig sein, da ein weiterer Schritt zur Abtrennung der Alkane von dem Sweepgas erforderlich wäre. Um die praktische Relevanz dieses Trennprozesses demonstrieren zu können, wurden noch Versuche ohne Sweepgas durchgeführt, welche in dem nachfolgenden Kapitel 4.6.4 zur Diskussion kommen.

#### 4.6.4 Kondensationsexperimente ohne Sweepgas

In Tabelle 4-5 sind die Ergebnisse der Kondensationsexperimente ohne Sweepgas zusammengefasst. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen wird hier das Trennexperiment für eine bestimmte Zeit durchgeführt. Andauernd wurde die Zusammensetzung des Permeatgases mittels on-line gekoppelten GC bestimmt, wodurch die Kondensationsprodukte nach dem Verdampfen analysiert wurden.

**Tabelle 4-5:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Kondensationsversuche ohne Sweepgas: Einfluss der Temperatur und des Feeddruckes.

experimentelle Bedingungen	T [K]	$\chi_{n-C_4H_{10}}$	$p_{Feed}$ [bar]	$p_{Perm.}$ [bar]	$t_{Kond.}$ [h]	$\eta_{n-C_4H_{10}}$ [%]
<b>(A)</b> <b>Temperatur</b>	<b>298</b>	0,5	2,0	1,0	-	-
	<b>273</b>	0,5	2,0	1,0	5	<b>0,1</b>
	<b>268</b>	0,5	2,0	1,0	5	<b>17,1</b>
	<b>263</b>	0,5	2,0	1,0	5	<b>21,0</b>
	<b>258</b>	0,5	2,0	1,0	5	<b>29,6</b>
<b>(B)</b> <b>Zusammensetzung</b>	263	<b>0,3</b>	2,0	1,0	5	<b>2,8</b>
	263	<b>0,4</b>	2,0	1,0	5	<b>8,4</b>
	263	<b>0,6</b>	2,0	1,0	5	<b>29,6</b>
	263	<b>0,7</b>	2,0	1,0	5	<b>26,8</b>
<b>(C)</b> <b>Druck</b>	253	0,10	<b>4,0</b>	2,0	3	<b>1,4</b>
	253	0,10	<b>5,0</b>	2,0	3	<b>3,6</b>
	253	0,10	<b>6,0</b>	2,0	3	<b>9,2</b>
<b>(D)</b> <b>geschlossenes Permeat</b>	253	0,10	4,0	<b>2,6</b>	3	<b>0,1</b>
	253	0,10	5,0	<b>3,1</b>	3	<b>0,7</b>
	253	0,10	6,0	<b>2,6</b>	3	<b>8,0</b>
	253	0,10	7,0	<b>2,7</b>	3	<b>13,8</b>

Wiederum wurde hier eine Reihe von Trennversuchen unter Verwendung einer Mischung von 50 Vol. % Methan und 50 Vol. % *n*-Butan bei einem konstanten Feeddruck von 2 bar und einem Permeatdruck von 1 bar durchgeführt (Tabelle 4-5, Versuchsreihe (A)). Bei Temperaturen zwischen 268 K und 273 K wird die Phasengrenze überschritten, wobei sich zweiphasiges Feed

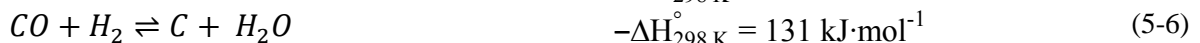
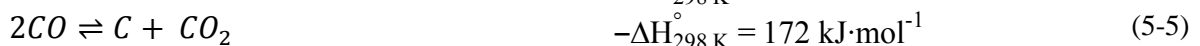
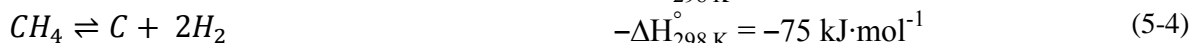
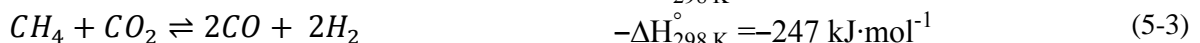
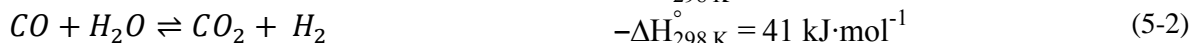
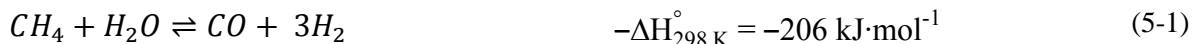


(Feed<sub>gas/flüssig</sub>) bildet, was mit einer Erhöhung der Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$  begleitet wird. Mit weiter abnehmender Temperatur von 268 K auf 258 K wurde festgestellt, dass die Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$  im Permeatraum von 17,1 auf 29,6 % ansteigt. Dieses Verhalten ähnelt den in Abbildung 4-25 dargestellten experimentellen Ergebnissen im Hinblick auf die schlagartige Erhöhung des Trennfaktors, was wiederum mit einem Permeatflussanstieg von 81,1 auf 138,4 Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> einhergeht. In einer zweiten Versuchsreihe (Tabelle 4-5, Versuchsreihe (B)) wurde bei einer konstanten Temperatur von 263 K der Anteil an *n*-Butan  $\chi_{n-C_4H_{10}}$  im Feed von 0,3 auf 0,7 erhöht. Bei  $\chi_{n-C_4H_{10}}$  im Feed von 0,3 könnte im Permeatraum Kondensat gemäß Abbildung 4-5 b) ausfallen. Für diesen Fall war jedoch die Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$ , analog zur Abbildung 4-24, sehr niedrig. Die Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$  konnte allerdings nur durch Verflüssigung im Feedraum erhöht werden. Ähnliche Beobachtungen wurden bei konstantem  $\chi_{C_4}$  im Feed von 0,1 und ansteigendem Druck auf der Feedseite (Tabelle 4-5, Versuchsreihe (C)) gemacht.

In der letzten Versuchsreihe wurden Experimente mit einem Alkangemisch bestehend aus 90 Vol. % Methan und 10 Vol. % *n*-Butan bei konstanter Temperatur von 253 K und Feeddruck zwischen 4 und 7 bar durchgeführt. Dabei war der Permeatdruck selbstregulierend aufgrund der Kondensation beim geschlossenen Retentatventil (Tabelle 4-5, Versuchsreihe (D)). In dem einphasigen Bereich war die Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$  bei einem Feeddruck von 4 bzw. 5 bar gering und lag entsprechend bei jeweils 0,1 und 0,7 %. Eine Erhöhung des Feeddruckes auf 6 bar bewirkte die Verflüssigung des höheren Alkans im Feedraum und die Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$  stieg schlagartig auf 8,0 %. Eine weitere Erhöhung des Feeddruckes hatte eine noch höhere Kondensationseffizienz  $\eta_{n-C_4H_{10}}$  von 13,8 % zur Folge.

## 5 Erdgastrennung zur Tieftemperatur-Dampfreformierung

Der Energieverbrauch ist über die letzten Jahrzehnte stark angestiegen, dennoch sind die fossilen Energieträger Rohöl und Erdgas nicht unbeschränkt verfügbar, so dass deren effiziente Ausnutzung einen aktuellen Forschungsschwerpunkt darstellt. In diesem Zusammenhang können durch die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Wasserstoff und wasserstoffhaltige Gasmischungen bzw. Mischungen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) Schlüsselkomponenten für eine günstige Herstellung von chemischen und petrochemischen Produkten bereitgestellt werden.<sup>[4, 272-274]</sup> Über die unterschiedlichen Herstellungsverfahren, nämlich Dampfreformierung, partielle Oxidation und autothermale Reformierung lassen sich, in Abhängigkeit vom verfügbaren Rohstoff, unterschiedliche Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnisse einstellen, welche entscheidend für die weitere Anwendung sind.<sup>[5, 275]</sup> Das Synthesegas stellt die Schlüsselkomponenten für die Ammoniaksynthese, für die Herstellung von Methanol als Ausgangsstoff für die Produktion von Diesel oder Formaldehyd, sowie für die Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch GTL-Verfahren, dar.<sup>[276]</sup> Für die Wasserstofferzeugung wird industriell die Dampfreformierung von Methan bzw. Erdgas im Temperaturbereich 1073 – 1173 K angewandt.<sup>[5]</sup> Nachfolgend sind die Haupt- und einige Nebenreaktionen während der Dampfreformierung von Methan nach Rostrup-Nielsen <sup>[277]</sup> dargestellt:



Die Dampfreformierung von höheren Alkanen, die ebenfalls im Erdgas enthalten sind, erfolgt nach Gleichung (5-7):



Das Produktgas enthält neben den Hauptprodukten Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Gleichung (5-1)) noch infolge der Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (5-2)) entstandenes Kohlendioxid. Zusätzliches Synthesegas wird durch die Trockenreformierung (Gleichung (5-3)), die als Nebenreaktion auftritt, gebildet. Nach Joensen und Rostrup-Nielsen<sup>[278]</sup> zur thermodynamischen Gleichgewichtsumsetzung von Methan in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und

dem S/C-Verhältnis (vom engl.: *steam/carbon*, Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis) kann festgehalten werden, dass die Umsetzung bei hoher Temperatur, Niederdruck und relativ hohem S/C betrieben werden muss, um hohen Methanumsatz zu realisieren. Des Weiteren ist bekannt, dass geringe S/C-Verhältnisse die Verkokungsgeschwindigkeit beschleunigen. Niedrige S/C-Verhältnisse von ca. 2,5 sind in der Praxis bevorzugt, vor allem aufgrund der Energieeffizienz von Anlagen und der daraus resultierenden niedrigeren Betriebskosten.<sup>[277, 279]</sup> Da jedoch die Dampfreformierung infolge der stark endothermen Reaktion (siehe Gleichung (5-1)) große Energieanforderungen beansprucht, ist eine Reduzierung der Prozesstemperatur von Vorteil. Angeli et. al.<sup>[280]</sup> berichteten vor kurzem über die neusten Entwicklungen im Bereich der Nickel-, Edelmetall- und Bimetall-Katalysatoren für die Wasserdampfreformierung von Methan im niederen Temperaturbereich unter 823 K. Die Wasserdampfreformierungsreaktion ist jedoch dabei thermodynamisch limitiert, so dass geringe H<sub>2</sub>-Ausbeuten und hohe H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse resultieren.<sup>[281]</sup> Hoher CH<sub>4</sub>-Umsatz und H<sub>2</sub>-Ausbeuten kombiniert mit reduziertem Energiebedarf können durch die Kopplung von Niedertemperatur-Dampfreformierung und der Membrantechnologie zur H<sub>2</sub>-Abführung aus der Reaktionszone erreicht werden.<sup>[282]</sup> Die Reaktorleistung ist in der Regel durch die Membranpermeabilität bzw. durch die Katalysatoraktivität limitiert.

Im Vergleich zu Methan, können die höheren Kohlenwasserstoffe bei geringeren Temperaturen reformiert werden. Beispielweise wurde bei der Reformierung von *n*-Butan mit Pt-Ni/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren<sup>[283]</sup> vollständiger Umsatz bei 678 K (67 % Umsatz bei einem Ni/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator) erreicht. Weiterhin wurde *n*-Butan an Pd/CeO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren<sup>[284]</sup> oder Rh/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren<sup>[285]</sup> im Niedertemperaturbereich 573 – 873 K reformiert. In diesem Zusammenhang berichteten Schädel et al.<sup>[286]</sup> über die positiven Auswirkungen der im Erdgas vorliegenden höheren Alkane auf die Wasserdampfreformierung von Methan. Angeli et al.<sup>[287]</sup> untersuchten den Effekt der höheren Alkane auf die Kohlenstoffbildung bei der Wasserdampfreformierung von Methan bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 673 – 823 K mit Ni- und Rh-Katalysatoren und schlussfolgerten, dass die Gesamtmenge an gebildetem Kohlenstoff von der Kettenlänge der Additive unabhängig ist.

Die bis jetzt eingeführten Überlegungen deuten darauf hin, dass die Reformierung von LPG zum Vorteil in Hinsicht auf reduzierte Prozesstemperaturen sein würde. Wirtschaftlich gesehen, sind jedoch die teuren Technologien zur Bereitstellung von LPG (siehe Kapitel 2.1) für eine solche Reformierung von erheblichem Nachteil. Eine Möglichkeit, LPG angereicherte Gemische

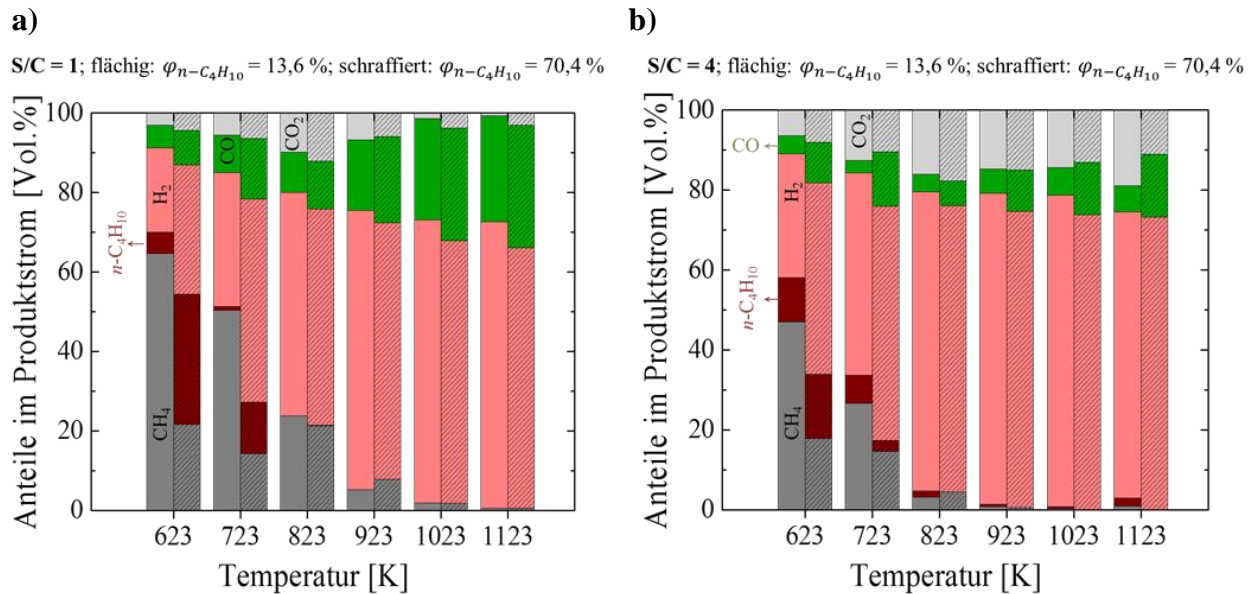
für Niedertemperatur-Reformierung zu erhalten, stellt die Anwendung der Membrantechnologie in einer getrennten Aufbereitungsvorstufe dar.<sup>[288]</sup>

### ***Trennung und Reformierung von Methan/*n*-Butan-Mischungen***

Im Kapitel 4 wurde ausführlich die Anwendung druckstabiler, zeolithischer MFI-Membranen für die Aufbereitung von vereinfachten Erdgasgemischen bestehend aus Methan und *n*-Butan demonstriert. Bei der Trennung von Gemischen mit je geringem (z.B. 2,5 Vol.% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> in CH<sub>4</sub>, trockenes Erdgas) und hohem Anteil an *n*-Butan (z.B. 20 Vol.% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> in CH<sub>4</sub>, nasses Erdgas) in Abhängigkeit der Prozessbedingungen, in Abbildung A2-4 exemplarisch gezeigt, resultierten mit *n*-Butan angereicherte Permeatflüsse bzw. von *n*-Butan abgereicherte Retentatflüsse. So wurde beispielsweise bei der Trennung des Gemisches mit 2,5 Vol.% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ein von *n*-Butan nahezu komplett abgereicherter Retentatfluss erzielt. Dabei resultierte ein relativ hoher Permeatfluss von ca. 490 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, angereichert mit 13,6 Vol.% *n*-Butan. Andererseits, bei der Trennung des Gemisches mit 20 Vol.% *n*-Butan, wurde ein bis zu 70,4 Vol.% an *n*-Butan angereicherter Permeatfluss erreicht, während jedoch eine relative hohe Konzentration an *n*-Butan im Retentat verblieb.

Um den Effekt von *n*-Butan auf die Wasserdampfreformierung in Mischung mit Methan experimentell zu untersuchen, wurden die erzielten Permeatflüsse mit jeweils geringem ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 13,6 \%$ ) und hohem ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$ ) Anteil an *n*-Butan in Abhängigkeit der Temperatur (Temperaturbereich von 473 bis 1123 K) und des S/C-Verhältnisses (1 bis 4) reformiert. Die Dampfreformierung der in Helium verdünnten binären Gemische erfolgte an einem Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (Katalysatorsynthese: siehe Kapitel A1.2.1; Vorgehensweise zur Durchführung der Experimente: siehe Kapitel A1.2.3). Der positive Einfluss von *n*-Butan auf die Dampfreformierung im niederen Temperaturbereich bis 723 K lässt sich im Vergleich mit der Dampfreformierung von reinem Methan, siehe Abbildung A2-5 im Anhang, erkennen. Zur allgemeinen Übersicht sind die jeweiligen Anteile im Produktstrom für ausgewählte Temperaturen in Abbildung 5-1 zusammengefasst. Bei geringen Temperaturen von 623 bzw. 723 K bewirkt der ansteigende Anteil an *n*-Butan eine deutliche Erhöhung der H<sub>2</sub>-Konzentration im Produktgas bei den S/C-Verhältnissen 1 und 4, wobei der Effekt bei S/C = 4 stärker zum Vorschein kommt. Bei 623 K ergibt sich mit ansteigendem Anteil an *n*-Butan ein absoluter Anstieg der H<sub>2</sub>-Konzentration von 11,4 % bei S/C = 1 gegenüber 16,9 % bei S/C = 4. Zudem

resultieren deutlich höhere Anteile an CO im Vergleich zu der Dampfreformierung von reinem Methan (vgl. Abbildung A2-5), welche sich mit ansteigendem Anteil an  $n$ -Butan und ansteigender Temperatur weiter erhöhen. Im Temperaturbereich ab 823 K ist für die beiden S/C-Verhältnisse eine geringe Abnahme der  $H_2$ -Konzentration bei den Experimenten mit  $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$  erkennbar. Bei S/C = 1 steigt die Bildung von CO mit steigendem  $n$ -Butan-Anteil leicht an. Bei S/C = 4 wird eine Verdoppelung der gebildeten CO-Menge bei  $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$  im Vergleich zu  $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 13,6 \%$  gemessen.



**Abbildung 5-1:** Konzentration der Produktspezies bei der Dampfreformierung an einem Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator: vom Gemisch mit  $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 13,6 \%$  (flächig) und  $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$  (schraffiert) mit **a)** S/C = 1 und **b)** S/C = 4.

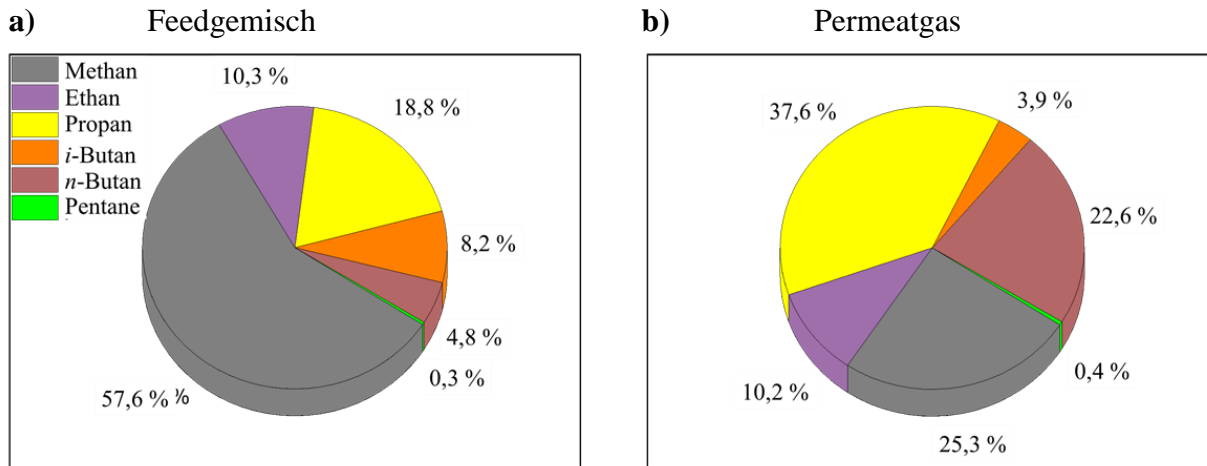
Anhand dieser ersten Erkenntnisse ergibt sich die weiterführende Frage über das Verhalten von realen, mit LPG angereicherten Erdgasgemischen. Aus diesem Grund wurden in Helium verdünnte reale Erdgasgemische mit geringem (vor der Membrantrennung) und hohem Anteil (nach der Membrantrennung) an LPG reformiert.

### **Trennung und Umsetzung von realem Erdgas**

Die Trennung<sup>2</sup> eines realen Erdgases, bestehend ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen, erfolgte an einer MFI<sub>48h</sub>-Membran mit  $A_M = 3,1 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ . Abbildung 5-2 stellt die Zusammensetzung des Feedgemisches aus Roherdgas und des nach dessen Trennung erhaltenen Permeats dar. Hierbei

<sup>2</sup> Die Trennexperimente wurden durch „DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH“ in Leipzig durchgeführt.

konnten die Propan- bzw. Butan-Konzentration von 18,8 % bzw. 13,1 % auf 37,6 % bzw. 26,5 % angehoben werden.

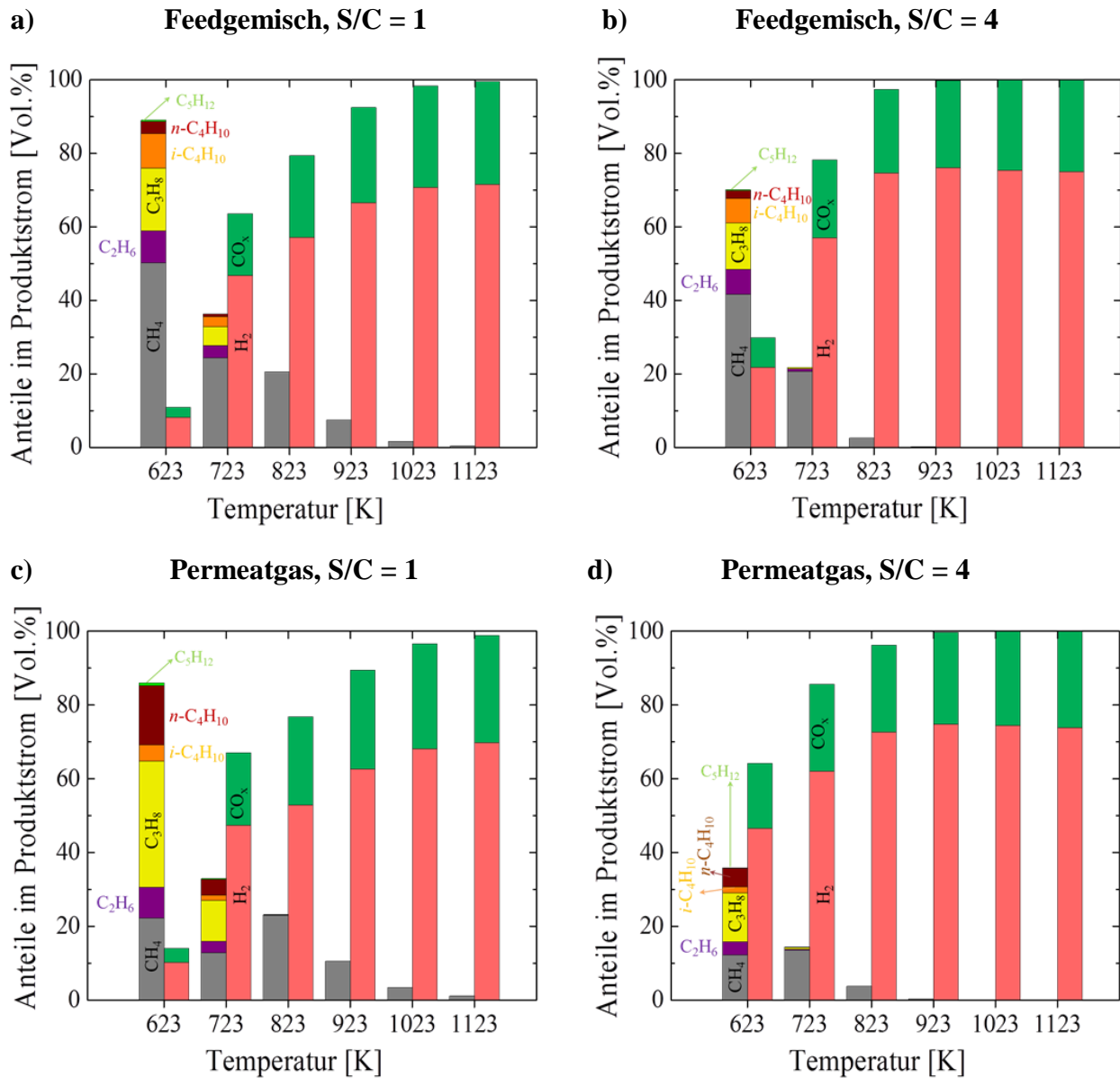


**Abbildung 5-2:** Schematische Darstellung der Zusammensetzung **a)** des Feedgemisches (reales Erdgas) und **b)** des erhaltenen Permeatgases. Prozessbedingungen:  $p_{Perm.} = 0,17$  bar,  $p_{Feed} = 7$  bar,  $T = 348$  K.

Die erzielten Zusammensetzungen der Produktströme durch Dampfreformierung des Feedgemisches bzw. des Permeatgases am Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator im Temperaturbereich von 473 K bis 1123 K befindet sich im Anhang (Abbildung A2-6). Abbildung 5-3 stellt die jeweiligen Anteile im Produktstrom für ausgewählte Temperaturen dar.

Bei den Experimenten mit S/C = 1 setzt die Umsetzung des Feedgemisches bei Temperaturen von 623 K ein, wobei bei Temperaturen größer als 723 K die höheren Alkane vollständig umgesetzt werden. Nahezu vollständiger Methan-Umsatz ist erst bei Temperaturen von 1123 K erreicht. Bei dem S/C-Verhältnis von 4 erfolgt hingegen eine beinahe komplette Umsetzung der höheren Alkane bei tieferen Temperaturen (bis 723 K) und von Methan bei Temperaturen bis ca. 923 K. Bei S/C = 1 und Temperaturen von 723 K liegt die H<sub>2</sub>-Konzentration über 45 Vol. % und die von CO<sub>x</sub> bei 16,9 Vol. %. Eine Temperaturerhöhung fördert die weitere Umsetzung von Methan und die entsprechenden Konzentrationen von H<sub>2</sub> und CO<sub>x</sub> steigen an. Der Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Temperaturbereich von 623 K bis 973 K entspricht einer Vulkan-Kurve, mit einem Maximum bei 823 K (siehe Abbildung A2-6). Die jeweiligen H<sub>2</sub>-Konzentrationen bei S/C = 4 erreichen einen maximalen Wert von 76 Vol. % ab 823 K und flachen sich mit weiterer Temperaturerhöhung leicht ab. Im Temperaturbereich von 823 K bis 1123 K ist ein geringer Anstieg der CO<sub>x</sub>-Konzentration ersichtlich. Hierbei wird eine Verdopplung der CO-Konzentration detektiert, während die von CO<sub>2</sub> zurückgeht, wie dies in

Abbildung A2-6 zu sehen ist. Insgesamt ergibt sich eine steigende CO-Selektivität mit sinkendem S/C-Verhältnis.



**Abbildung 5-3:** Konzentration der Produktspezies bei der Dampfreformierung an einem Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator: vom Feedgemisch mit **a)** S/C = 1 und **b)** S/C = 4 und vom Permeatgas mit **c)** S/C = 1 und **d)** S/C = 4.

Die Anteile im Produktstrom bei der Dampfreformierung des resultierenden Permeates am Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, gezeigt in Abbildung 5-3 c) und d), weisen einen komplett anderen Verlauf im Vergleich zu dem des reformierten Feedgemisches auf. Zunächst lässt sich im kleineren Temperaturbereich (623 – 723 K) für die Experimente mit S/C = 1 eine Erhöhung des CO<sub>x</sub>-Anteils im Produktstrom erkennen und dies zudem bei verringertem Anteil an CO<sub>2</sub> (siehe

auch Abbildung A2-6). Bei den Experimenten mit  $S/C = 4$  wurde hingegen nur eine leichte Erhöhung des  $CO_x$ -Anteils in demselben Temperaturbereich gemessen. Die entsprechenden  $H_2$ -Konzentrationen sind im Vergleich zu dem reformierten Feedgemisch deutlich angestiegen. Bei 623 K kann so daher eine Verdoppelung der  $H_2$ -Konzentration erreicht werden.

Im Temperaturbereich über 723 K (bei  $S/C = 1$ ) bzw. über 673 K ( $S/C = 4$ ) lässt sich eine Erhöhung des Methananteils im Produktstrom erkennen, jeweils bei  $S/C = 1$  stärker ausgeprägt. Das Maximum der Methanbildung tritt also bei der Temperatur ein, bei der eine vollständige Umsetzung der höheren Alkane beobachtet wird.

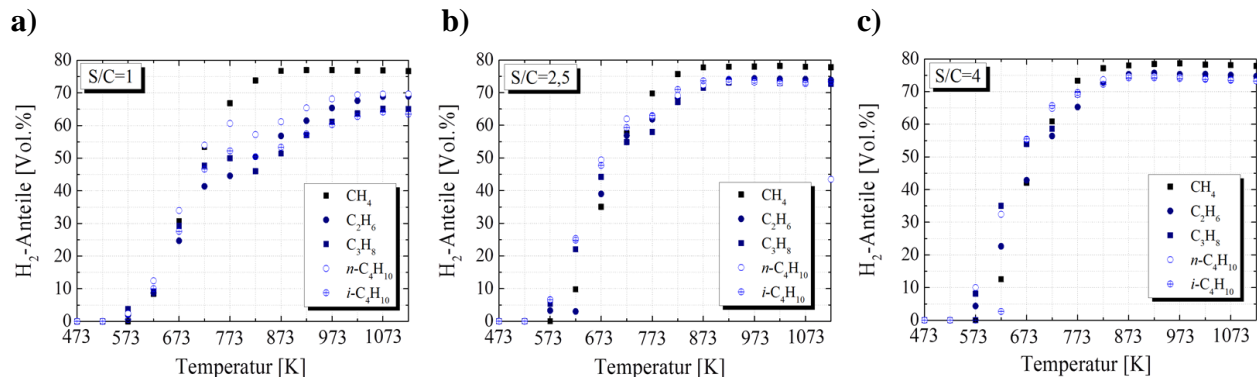
Um den Einfluss der höheren Alkane auf die Umsetzung von Erdgas näher zu betrachten, wurden zunächst Experimente zur Dampfreformierung der einzelnen Komponenten Ethan, Propan, *n*-Butan und *i*-Butan in Abhängigkeit vom Wasserdampfanteil und von der Temperatur durchgeführt. Im Gegensatz zu Methan (siehe Abbildung A2-5 a) und b)), bei dem die vollständige Umsetzung in Abhängigkeit von  $S/C$  bei Temperaturen von 1123 K ( $S/C = 1$ ) bzw. 973 K ( $S/C = 4$ ) einsetzt, erfolgt die vollständige Umsetzung der höheren Alkane bei niedrigen Temperaturen (ab 823 K bei  $S/C = 1$  bzw. ab 773 K bei  $S/C = 4$ , siehe Abbildung A2-7). Bei der Reformierung der höheren Alkane wird neben den Dampfreformierungsprodukten  $H_2$ , CO und  $CO_2$  auch Methan bei Temperaturen unterhalb 1023 K gebildet. Die Methanbildung zeigt eine starke Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt bzw. von der Temperatur. Bei  $S/C = 1$  wird der größte Methananteil beobachtet (siehe dazu auch Tabelle A2-5). Interessanterweise widerspiegelt sich bei der Reformierung des Permeatgases der gleichartige Verlauf der Methan-Bildung, der während der Einzelgasreformierung zustande kommt (siehe v.a. Propan). Für diese Methanbildung sind verschiedene Mechanismen denkbar. Schädel et al.<sup>[286, 289]</sup> haben bei der Dampfreformierung diverser höherer Kohlenwasserstoffe mit Rhodiumkatalysatoren ebenfalls eine Methanbildung beobachtet. Laut der Autoren wird Methan durch die Spaltung der höheren Alkane schneller gebildet als verbraucht. Obwohl der Grund für die Methanbildung nicht Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist, muss der Vollständigkeit halber noch die CO-Hydrierung unter  $H_2$ -Verbrauch (CO-Methanisierungsreaktion, siehe Gl. (5-1) Gegenrichtung) als eine weitere Möglichkeit für die Methanbildung genannt werden. In der Literatur<sup>[287, 290]</sup> wird jedoch die CO-Methanisierungsreaktion als eher unwahrscheinlicher Grund für die Methanbildung bei der Dampfreformierung an Rhodiumkatalysatoren beschrieben. Die Methanbildung wird eher Hydrogenolyse-Reaktionen (z.B.  $C_3H_8 + 2H_2 \rightarrow 3CH_4$ ) zugeschrieben.



Aufgrund der Methanbildung werden in der vorliegenden Arbeit zwei Temperaturbereiche identifiziert: i) vor der Methanbildung im Bereich der niedrigen Temperaturen bei z.B. 723 K (L-T) und nach der Methanbildung im Bereich der höheren Temperaturen bei z.B. 1023 K (H-T).

### ***Erzielbare H<sub>2</sub>-Anteile in Abhängigkeit von Temperatur und Edukt***

Abbildung 5-4 fasst die erzielbaren H<sub>2</sub>-Anteile in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Wasserdampfanteil – a) S/C = 1; b) S/C = 2,5 und c) S/C = 4 – bei der Dampfreformierung der einzelnen Alkane am Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zusammen. Insgesamt lässt sich für jedes Alkan ein zunehmender H<sub>2</sub>-Anteil mit steigendem S/C-Verhältnis bei den jeweiligen Temperaturen erkennen. Im Temperaturbereich bis 673 K wird in der Regel ein höherer H<sub>2</sub>-Anteil bei der Reformierung der höheren Alkane detektiert. Ab 773 K liegt der bei der Dampfreformierung von Methan erzielbare H<sub>2</sub>-Anteil immer höher und bleibt mit zunehmendem S/C-Verhältnis und ansteigender Temperatur nahezu konstant zwischen 75 und 80 Vol.%. Mit zunehmendem S/C-Verhältnis nähert sich der bei der Reformierung der höheren Alkane im H-T Bereich erhaltene H<sub>2</sub>-Anteil an den H<sub>2</sub>-Anteil von Methan an.

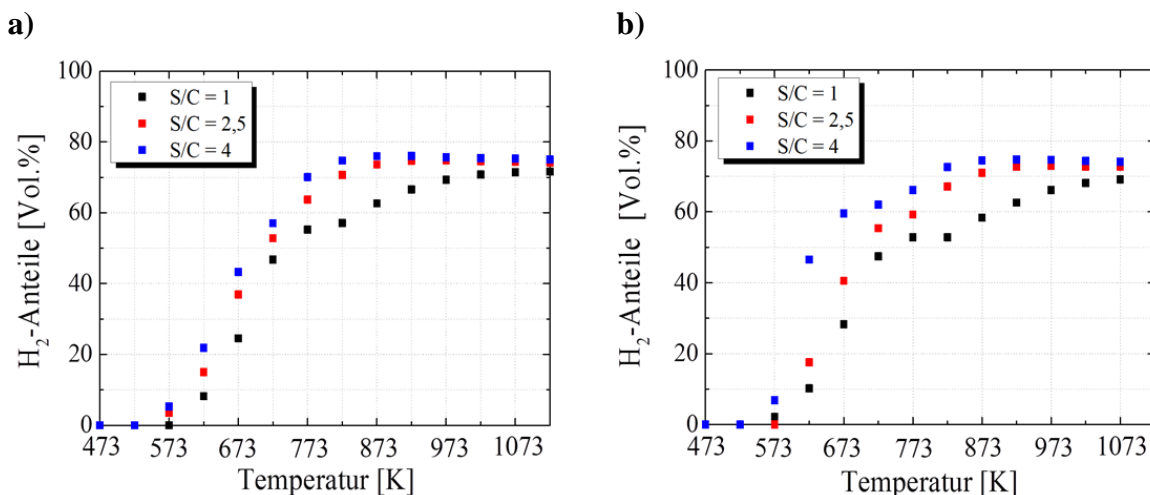


**Abbildung 5-4:** Darstellung der erzielbaren H<sub>2</sub>-Anteile in Abhängigkeit der Temperatur bei der Dampfreformierung der einzelnen Erdgaskomponenten (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) am Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei konstantem S/C-Verhältnis: **a)** S/C = 1, **b)** S/C = 2,5 und **c)** S/C = 4.

Ein weiterer Beitrag zum Verständnis der Auswirkung der höheren Alkane auf die Dampfreformierung von Erdgas wurde mit Hilfe binärer Gemischen wie Ethan bzw. Propan in Methan geleistet. Um einen Vergleich zwischen den jeweiligen Experimenten ziehen zu können, wurden dieselben Anteile für Ethan und Propan wie bei den binären Experimenten mit n-Butan (13,6 Vol.% und 70,4 Vol.%) übernommen. Der Einfluss des höheren Alkananteils (Ethan,

Propan, *n*-Butan) auf den H<sub>2</sub>-Anteil bei der Dampfreformierung bei 723 K und 1023 K für die drei S/C-Verhältnisse ist in Abbildung A2-8 dargestellt. Im Prinzip werden bei 1023 K für alle Experimente die höheren H<sub>2</sub>-Anteile erzielt, welche mit abnehmendem S/C-Verhältnis leicht zurückgehen. Weiterhin lässt sich bei 1023 K ein leichter Abfall der H<sub>2</sub>-Anteile mit zunehmendem Anteil des höheren Alkans erkennen. Bei den jeweiligen Experimenten bei einer Reaktionstemperatur von 723 K gehen jedoch die entsprechenden H<sub>2</sub>-Anteile bei den unterschiedlichen S/C-Verhältnissen weit auseinander. Die Dampfreformierung von reinem Methan bei 723 K und S/C = 2,5 führt zu einem H<sub>2</sub>-Anteil von ca. 53 Vol. %, welcher im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts liegt.<sup>[281]</sup> Bei allen Gemischen durchläuft der H<sub>2</sub>-Anteil ein Minimum bei  $\varphi = 13,6\%$ , wobei sich der jeweilige H<sub>2</sub>-Anteil mit ansteigendem Anteil des höheren Alkans leicht erhöht. Zudem wird mit steigendem C/H-Verhältnis der Edukte mehr H<sub>2</sub> erzeugt. Ein weiterer Anstieg wird mit steigendem S/C-Verhältnis erzielt. So z.B. resultiert bei  $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 100\%$  ein H<sub>2</sub>-Anteil von über 50 % (S/C = 1) bzw. 60 % (S/C = 4), wobei bei  $\varphi_{C_2H_6} = 100\%$  ein H<sub>2</sub>-Anteil von ca. 40 % (S/C = 1) bzw. ca. 56 % (S/C = 4) detektiert wurde

Vergleicht man nun die in Abbildung 5-5 gezeigten erzielbaren H<sub>2</sub>-Anteile in Abhängigkeit der Temperatur bei der Dampfreformierung von a) den Feedgemisch und b) dem Permeatgas, wird der Einfluss der höheren Alkane gerade im Permeatgas im niedrigen Temperaturbereich deutlich.



**Abbildung 5-5:** Darstellung der erzielbaren H<sub>2</sub>-Anteile in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen S/C-Verhältnissen bei der Dampfreformierung von a) Feedgemisch und b) Permeatgas am Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.

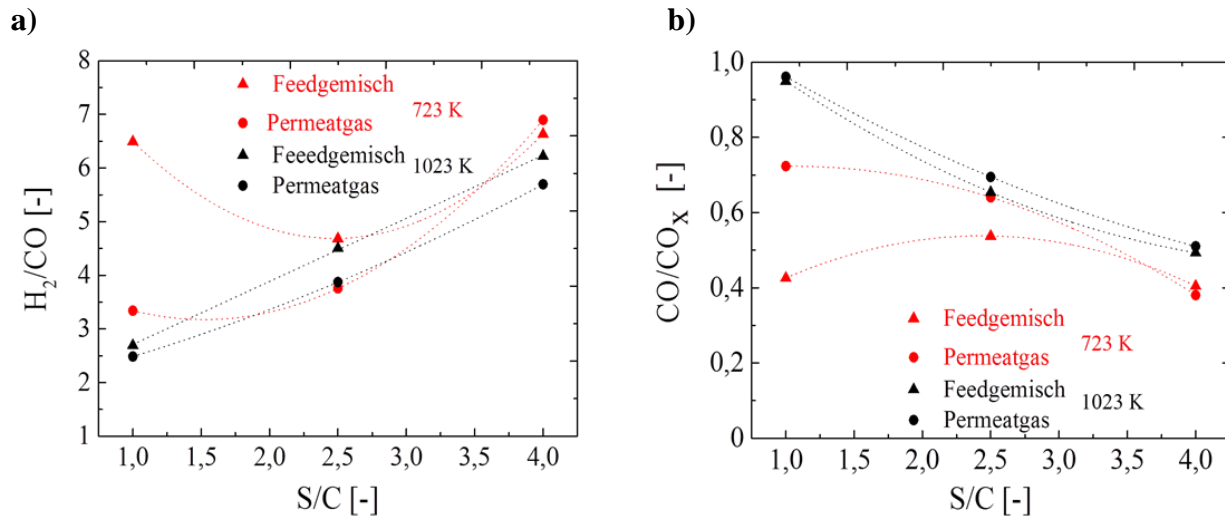
Im Temperaturbereich zwischen 623 K und 723 K bewirkt der größere Anteil an höheren Alkanen einen Anstieg der  $H_2$ -Anteile, wobei dieser Effekt bei  $S/C = 4$  besonders stark ausgeprägt ist.

### ***$H_2/CO$ bzw. $CO/CO_x$ -Verhältnisse***

Die erzielten  $H_2/CO$  bzw.  $CO/CO_x$ -Verhältnisse bei der Dampfreformierung von Methan bzw. *n*-Butan, sind von dem  $S/C$ -Verhältnis und der Temperatur stark abhängig, wie in Abbildung A2-9 gezeigt. Für den Fall von Methan nimmt das  $H_2/CO$ -Verhältnis mit kleiner werdendem  $S/C$ -Verhältnis bei 723 K von 35 auf 5,9 ab. Die  $CO/CO_x$ -Verhältnisse erhöhen sich mit zunehmender Temperatur, werden jedoch mit zunehmendem  $S/C$ -Verhältnis deutlich kleiner. Für den Fall von *n*-Butan lässt sich ein ähnliches Verhalten feststellen, wobei hier die  $H_2/CO$ -Verhältnisse ein mit steigendem  $S/C$ -Verhältnis immer kleiner werdendes Maximum bei 823 K und die  $CO/CO_x$ -Verhältnisse ein Minimum bei 823 K durchlaufen. Dieser Bereich entspricht der maximalen Methanbildung bei der Dampfreformierung von *n*-Butan (siehe Abbildung A2-7 e) und f)). Vergleichbare Tendenzen werden bei der Umsetzung der anderen Alkane beobachtet, wie in Abbildung A2-10 gezeigt. Die Entwicklung der Produktverhältnisse –  $H_2/CO$  und  $CO/CO_x$  in Abhängigkeit des Anteils des höheren Alkans in Ethan/Methan-, Propan/Methan- und *n*-Butan/Methan-Gemischen bei 723 K und 1023 K, ist in Abbildung A2-11 gezeigt. Mit zunehmendem Gehalt an Ethan, Propan und *n*-Butan verringern sich die  $H_2/CO$ -Verhältnisse bei den beiden Temperaturen, wobei dieser Effekt bei 723 K stärker ausgeprägt ist. Bei der Dampfreformierung von reinem Methan bei 723 K und  $S/C = 2,5$  resultiert ein  $H_2/CO$ -Verhältnis von 29,7, wobei die Reformierung von einem *n*-Butan/Methan-Gemisch zu  $H_2/CO$ -Verhältnissen von 6,7 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 13,6 \%$ ) und 3,6 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$ ) führt. Das  $S/C$ -Verhältnis von 1 hat kleinere  $H_2/CO$ -Werte von 3,6 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 13,6 \%$ ) und 3,4 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$ ) zur Folge. Mit reinem *n*-Butan ergibt sich ein  $H_2/CO$ -Verhältnis von 3,5 und 2,8 bei  $S/C = 2,5$  und  $S/C = 1$ , respektive. Ein positiver Einfluss des in der Reaktionsmischung vorliegenden *n*-Butan lässt sich auch bei 1023 K erkennen, da die  $H_2/CO$ -Verhältnisse von 5,7 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 0 \%$ ) auf 3,7 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$ ) bei  $S/C = 2,5$  und von 3,3 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 0 \%$ ) auf 2,3 ( $\varphi_{n-C_4H_{10}} = 70,4 \%$ ) bei  $S/C = 1$  abfallen. Die Verbesserung der  $H_2/CO$ -Verhältnisse kann auf eine erhöhte CO-Selektivität (siehe Abbildung A2-11 f)) zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist die hervorragende CO-Selektivität der Rh/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Katalysatoren während *n*-Butan-Reformierung in

dem niedrigen Temperaturbereich bereits demonstriert worden.<sup>[285]</sup> Bei 723 K konnten die  $\text{CO}/\text{CO}_x$ -Verhältnisse mit steigendem  $n$ -Butangehalt erhöht werden, wobei diese jedoch mit steigendem S/C-Verhältnis sinken. Bei der Reformierung der anderen Gemische wird ein vergleichbares Bild erkennbar.

Betrachtet man abschließend die in Abbildung 5-6 dargestellten erzielbaren  $\text{H}_2/\text{CO}$ - bzw.  $\text{CO}/\text{CO}_x$ -Verhältnisse aus den 2 Erdgasgemischen bei L-T und H-T, lässt sich der positive Effekt des höheren Anteils an LPG ebenfalls erkennen. Insgesamt konnte bei der Dampfreformierung von Erdgas bei 1023 K und  $\text{S}/\text{C} = 1$  ein  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis unter 3 ( $\text{H}_2/\text{CO} = 2,7$  für Feedgemisch und  $\text{H}_2/\text{CO} = 2,5$  für Permeatgas) erreicht werden. Bei der Dampfreformierung von reinem Methan resultiert ein etwa höheres  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 3,3 bei  $\text{S}/\text{C} = 1$ .



**Abbildung 5-6:** Einfluss des LPG-Anteils auf die durch Dampfreformierung am  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator erzielbaren a)  $\text{H}_2/\text{CO}$  und b)  $\text{CO}/\text{CO}_x$ -Verhältnisse bei L-T (723 K) und H-T (1023 K) bei S/C-Verhältnissen von 1; 2,5 und 4. Die Punktklinien stellen nur Hilfslinien dar.

Der Einfluss des höheren Anteils an LPG kommt jedoch bei der L-T Reformierung deutlicher zum Vorschein, da das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 6,5 aus der Feedumsetzung auf 3,3 bei Permeatumsetzung abfällt. Bei denselben Prozessbedingungen konnte zudem eine deutliche Erhöhung des  $\text{CO}/\text{CO}_x$ -Verhältnisses von 0,43 auf 0,72 als direkte Folge des höheren Anteils an LPG im Reaktionsgemisch erzielt werden. Bei der Dampfreformierung von reinem Methan wird hingegen ein  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 14,5 bei  $\text{CO}/\text{CO}_x$ -Verhältnis von 0,3 erhalten.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass der positive Effekt des LPG-Anteils im niedrigen Temperaturbereich bei den Experimenten mit den realen Erdgasgemischen deutlich stärker als bei den binären Gemischen ausgeprägt ist.

## 6 Zusammenfassung

Bei der Aufbereitung frisch geförderter Erdgase ist die Entfernung höherer Kohlenwasserstoffe unumgänglich, um einerseits einen sicheren Transport zu gewährleisten und andererseits eine definierte Gasqualität zu erreichen. Wird die Konzentration höherer Alkane nicht angepasst, kommt es bei Abkühlung nasser Erdgase während des Transports zur Unterschreitung des Kohlenwasserstoff-Taupunktes und somit zum Ausfall von Kondensaten. Hinter der Abtrennung der höheren Kohlenwasserstoffe und der nachfolgenden Fraktionierung steht allerdings auch eine rein wirtschaftliche Motivation, bedingt durch den teilweise höheren Preis dieser Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Methan.

Die etablierten Verfahren zur Erdgaskonditionierung bzw. Taupunkteinstellung sind sehr effizient, jedoch energie- und kostenintensiv, so dass sich die Frage nach einer energie- und kostengünstigen Alternative stellt. In diesem Kontext stellen Membranverfahren eine Alternative zur Stofftrennung mit deutlich geringem Energieaufwand und ohne Zugabe von Chemikalien dar. Organische Polymermembranen haben bereits Anwendung in der Aufbereitung von Erdgas gefunden, jedoch aufgrund von Quellungs- und Plastifizierungserscheinungen durch den Kontakt mit Kohlenwasserstoffen ist deren Einsatz limitiert. In der breiten Palette von Materialien zur Membrananwendung bieten die anorganischen bzw. zeolithischen Materialien sowohl thermische und chemische Beständigkeit als auch eine einheitliche Porenstruktur. Zudem erlauben die Zeolithmembranen eine thermische Regenerierung und weisen somit eine zusätzliche Langzeitbeständigkeit im Gegensatz zu den Polymermembranen auf.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einsatzmöglichkeit von MFI-Zeolithmembranen zur Konditionierung einer vereinfachten Erdgasmodellmischung, bestehend aus Methan und *n*-Butan, eingeschätzt, in dem die Trennleistung bei unterschiedlichen Prozessbedingungen genau analysiert wurde.

Zunächst wurde anhand von theoretischen Betrachtungen die bevorzugte Adsorption von *n*-Butan an den Wänden der MFI-Zeolithporen in einem breiten Druck- und Temperaturbereich bestätigt und somit die adsorptionskontrollierte Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mittels MFI-Zeolithmembranen begründet. Die weitere Planung der Trennexperimente basierte auf rechnerisch ermittelte Taupunktkurven für verschiedene Modellmischungen in Abhängigkeiten der Taupunkttemperatur, des Druckes und der Konzentration von *n*-Butan in der Modellmischung. Bezogen auf die erworbenen Kenntnisse wurden unterschiedliche

experimentelle Konfigurationen definiert, die die Untersuchung des Einflusses der Adsorption bzw. der Kondensation in Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur, Druck und Feedzusammensetzung ermöglichen. Die erzielte Trennleistung der druckstabilen MFI-Zeolithmembranen wurde anhand der Trenneffizienz (Selektivität und Trennfaktor) und des Leistungsvermögens (Permeatfluss) beurteilt.

In erster Linie wurden die Auswirkungen des Arbeitsdruckes auf die Konditionierung einer Modellmischung bestehend aus 8 Vol. % *n*-Butan und 92 Vol. % Methan unter der Berücksichtigung zweier Aspekte analysiert: i) ansteigender Druck auf der Feedseite bei konstantem Permeatdruck von 1 bar und ii) reduzierter Druck (Vakuum) auf der Permeatseite bei konstantem Feeddruck von 1 oder 2 bar.

Eine Erhöhung des Feeddruckes hatte eine Zunahme der Trennfaktoren ( $\alpha = 6,3$  bei  $p_{Feed} = 9$  bar) und des Gesamtflusses ( $J_{perm.} = 463,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei  $p_{Feed} = 9$  bar) über der nach dem Standardansatz hergestellten Membran MFI<sub>48h</sub> zur Folge. Dies war auf die verstärkte Permeation des höheren Alkans *n*-Butan zurückzuführen, welche sich positiv auf den Reinheitsgrad des Retentates auswirkte. Aufgrund der erhöhten *n*-Butan-Permeation verblieben aber auch immer mehr unblockierte Poren, so dass mehr Methan die Membran passieren konnte. Dies hatte bei Druckdifferenzen von über 5 bar eine gewisse Verschlechterung der *n*-Butan-Anreicherung im Permeat zur Folge.

Bei den Experimenten mit Unterdruck auf der Permeatseite wurde eine deutlich höhere Permeation infolge des durch den reduzierten Diffusionswiderstand erleichterten Abtransports der permeierenden Spezies erwartet. Daher wurde zunächst angenommen, dass die längere hydrothermale Synthese (72 h) eine dichtere Verwachsung innerhalb der Silikalith-Keimschicht fördern würde und somit zu einer besseren Realisierung des permeatseitigen Unterdruckes führen würde. Eine schrittweise Reduzierung des Druckes von 1 auf 0,01 bar rief tatsächlich wesentlich stärker ausgeprägte Beladungsgefälle von *n*-Butan und somit Erhöhung der Konzentrationsgradienten über die Membran MFI<sub>72h</sub> hervor, so dass hierbei eine deutlich effektivere *n*-Butan-Anreicherung im Permeat im Gegensatz zu der Konfiguration mit ansteigendem Feeddruck registriert werden konnte. Dies wurde vor allem durch den permeatseitigen Unterdruck, der die Desorption der bevorzugt adsorbierten *n*-Butan-Moleküle fördert, erreicht. Die Anwendung von reduziertem Permeatdruck erwies sich zudem als vorteilhafter in Bezug auf die retentatseitige Abreicherung von *n*-Butan. Bei den Permeationsexperimenten mit Permeatdruck von 0,01 bar und Feeddruck von 1 bar resultierten

geringere Permeatflüsse von  $129,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , es wurden jedoch ein Trennfaktor  $\alpha$  von 36 bei Selektivität  $\beta$  von 23,6 erzielt. Die retentatseitige *n*-Butan-Konzentration sank mit steigender Temperatur von 5,4 Vol. % auf 3,2 Vol. % mit steigender Temperatur, was in der erhöhten Mobilität begründet ist und zu einem weiteren Anstieg des Trennfaktors führte.

Durch eine Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse unter permeatseitigem Unterdruck mit den beiden Membranen, konkret MFI<sub>48h</sub> und MFI<sub>72h</sub>, konnte weiterhin ein gravierender Unterschied zwischen diesen gefunden werden. Dabei deuteten die durchgeführten Untersuchungen darauf hin, dass die Membranen je nach Anwendungsfall auszuwählen sind, entweder für die Konditionierung von Erdgas (MFI<sub>48h</sub>) mit *n*-Butan-Abreicherung im Retentat bis auf 1,3 Vol. % bei 298 K oder LPG-Isolation (MFI<sub>72h</sub>) mit *n*-Butan-Anreicherung von 67,3 Vol. % bei 298 K. Für die Modellmischung wurde mit der Membran MFI<sub>48h</sub> eine Taupunkterniedrigung (retentatseitige Abreicherung von der unerwünschten Komponente *n*-Butan bzw. über 99,6 Vol. % Methan im Retentat mit ansteigender Temperatur) bei moderater permeatseitiger Anreicherung von *n*-Butan erzielt.

Darauf aufbauend wurde ein Minimum des Permeatflusses mit ansteigendem *n*-Butan-Anteil im Feed (von 2,5 bis auf 50 Vol. % *n*-Butan) während der Trennexperimente mit der Membran MFI<sub>48h</sub> bei reduziertem Permeatdruck und 298 K gefunden. Dieses Minimum des Permeatflusses, das bei 4 Vol. % *n*-Butan im Feed lag, verschob sich mit leichter Erhöhung der Temperatur von 298 K auf 348 K zu höheren *n*-Butan-Konzentrationen im Feed (20 Vol. % *n*-Butan). Aufgrund der mit der Temperatur zunehmenden Mobilität von *n*-Butan waren höhere *n*-Butan-Konzentrationen im Feed erforderlich, um die Poren in Richtung Retentatausgang zu blockieren und somit den entsprechenden Methananteil zum Permeatfluss zu verringern. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Prozessführung bei 298 K zu einer effektiveren *n*-Butan-Anreicherung mit Anreicherungsfaktoren zwischen 6,7 und 1,8 im Permeat für den Gesamtbereich der untersuchten Feed-Zusammensetzungen führt. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur auf 348 K führt hingegen zu einer nahezu kompletten Abreicherung von *n*-Butan im Retentat, also über 99 Vol. % Methan bzw. von 91 Vol. % Methan bei den Experimenten mit 50 Vol. % *n*-Butan im Feed.

Durch die Erhöhung des Feedflusses von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  auf  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  bei 348 K konnte eine gleichbleibende *n*-Butan-Anreicherung im Permeat bei geringeren *n*-Butan-Konzentrationen im

Feed erzielt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Anwendung eines höheren Feedvolumenstroms von  $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  bei 348 K möglich ist, um eine vergleichbare *n*-Butan-Anreicherung im Permeat, wie bei der Prozessführung bei 298 K und Feedvolumenstrom von  $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , zu erzielen. Dadurch kann die Membranoberfläche effektiver in der Anwendung genutzt werden.

Die Auswirkung der Kondensation auf die Trennleistung der MFI-Zeolithmembranen wurde demonstriert, indem, die Kondensationsereignisse im Feed- und/oder im Permeatraum erzwungen wurden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Kondensation von *n*-Butan im Feedraum zur Erhöhung der Trennschärfe der MFI-Membranen beiträgt. Darüber hinaus führte eine weitere Kondensation im Permeat zur Verstärkung dieses Effektes. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben die Vermutung nahegelegt, dass die Flüssigfilmabscheidung – also die Bildung einer selbst induzierten Adsorptionschicht aus *n*-Butan der Hauptgrund für die beobachtete verbesserte Trennleistung war. Unter Anwendung von Sweepgas wurden außerordentlich hohe Trennfaktoren  $\alpha$  bis 174 bei einem Feedfluss von  $650 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$  beobachtet. Weiterhin konnte verflüssigtes *n*-Butan im Permeat mit einer Kondensationseffizienz  $\eta_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$  von 29,6 abgetrennt werden. Der beschriebene Effekt könnte verwendet werden, um verflüssigte Anteile der Erdgasmischungen, die während der Taupunkt-Anpassungen oder aufgrund thermischer Probleme beim Transportieren auftreten, zu trennen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein höherer Anteil an LPG in Methan für die Dampfreformierung bei tiefen Temperaturen förderlich ist. Ein Erdgas, das sich aus 74,77 % LPG und 25,23 % Methan zusammensetzte, wurde durch eine Membrantrennung bei  $p_{\text{Perm.}} = 0,17 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Perm.}} = 7 \text{ bar}$  und  $T = 348 \text{ K}$  von einem Rohgas mit Zusammensetzung 42,43 % LPG und 57,57 % Methan, erhalten. In der Dampfreformierung am Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigte das reformierte Gas eine deutliche Verbesserung in der Wasserstoffausbeute bzw. der erzielbaren H<sub>2</sub>/CO- bzw. CO/CO<sub>x</sub>-Verhältnisse. Die Ergebnisse wurden mit binären Mischungen der höheren Alkane in Methan belegt.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass MFI-Zeolithmembranen aufgrund der Adsorptions- bzw. Kondensationskapazität von höheren Alkanen für die effiziente Abtrennung von LPG aus Methan genutzt werden können.



## Anhang

### A1 Experimenteller Teil

In dem vorliegenden Kapitel wird zunächst die Beschreibung der Vorgehensweise für die Präparation von defektfreien und druckstabilen MFI-Membranen mit einem Si/Al-Verhältnis von 270 auf poröse, röhrenförmige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger vorgestellt. Nachfolgend sind die verschiedenen Techniken zur Membrancharakterisierung, sowie der Versuchsstand und die Versuchsdurchführung der Permeationsexperimente näher beschrieben. Darüber hinaus werden die Bewertungsparameter, die die Wirtschaftlichkeit einer Membran zum größten Teil bestimmen, vorgestellt und diskutiert. Am Ende dieses Kapitels werden die Katalysatorsynthese und die Vorgehensweise zur Durchführung der Dampfreformierungsexperimente dargestellt.

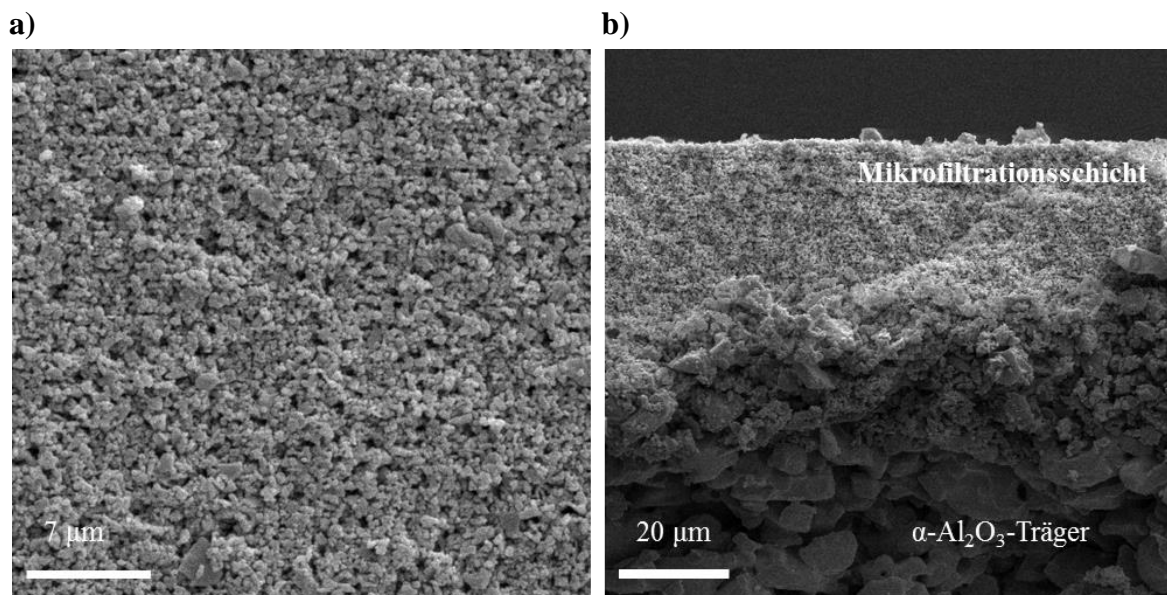
#### A1.1 Trennexperimente an MFI-Membranen

##### A1.1.1 Präparation von MFI-Zeolithmembranen

Im Rahmen der vorliegende Arbeit erfolgte die Synthese der MFI-Zeolithmembranen nach dem Zweischnittverfahren laut der Synthesevorschrift von Wohlrab et al. [152]. Als Trägermaterial für die Membransynthese wurden kommerzielle, asymmetrisch aufgebaute Korundträger aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Hermsdorf, Deutschland) verwendet. Die Trägermaterialien, in diesem Fall Einkanalrohre, wurden mittels Sol/Gel-Verfahren hergestellt und verfügen über eine abschließende Mikrofiltrationsschicht mit Porendurchmesser von 200 nm (siehe Abbildung A1-1). Die Abmessung der Träger ist wie folgt festgelegt:  $d_{\text{außen}} = 1,0 \text{ cm}$ ,  $d_{\text{innen}} = 0,7 \text{ cm}$  und  $l = 12,5 \text{ cm}$ . Die Stirnfläche der Einzelrohre wurde vorab beidseitig jeweils 1,5 cm pro Seite verglast, um Leckfluss des Feedgases durch den porösen Träger zu vermeiden. Somit besitzt der Träger eine aktive Permeationsfläche ( $A_M$ ) von  $21 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ .

Nach der Trocknung des Membranträgers im Trockenschrank bei 403 K für mindestens 2 h wurde eine Beschichtung auf der Innenseite des Trägers über Schlickergussverfahren unternommen. Zu diesem Zweck wurde eine Suspension aus gemahlenen Silikalithpartikeln (TZP 9023, Süd-Chemie Zeolite GmbH, Bitterfeld, Deutschland) und Wasser/Binder-Lösung vorgelegt. Für die Herstellung der Binderlösung wurden 0,92 g Hydroxypropylcellulose (HPC) in

17,5 g Ethanol/Wassert (= 50/50) gelöst. Die resultierende Suspension mit 5 % Zeolith-Feststoff wurde bei Raumtemperatur gerührt.



**Abbildung A1-1:** REM-Aufnahmen des porösen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägers.

Die ausgeheizte Membran wurde an der Apparatur zur Beschichten montiert. Die Seedlösung wurde durch Anlegen von Vakuum im Innenraum der Membran hochgezogen und für 5 Minuten eingewirkt. Danach wurde Atmosphärendruck angelegt und die Innerseite der Membran mit  $\text{N}_2$  gespült. Schließlich wurde die beschichtete Membran an Luft getrocknet und bei 973 K eingebrannt. Für die Kalzinierung wurde das nachfolgende Temperaturprofil festgelegt.

293 K	→ $t_1 = 280'$	$T_1$ 673 K	→ $t_2 = 60'$	$T_2$ 673 K	→ $t_3 = 200'$	$T_3$ 973 K	→ $t_4 = 60'$	$T_4$ 973 K	→ $t_5 = 680'$	$T_5$ 293 K
-------	-------------------	----------------	------------------	----------------	-------------------	----------------	------------------	----------------	-------------------	----------------

In dem zweiten Schritt wurde die eigentliche MFI-Zeolithmembranschicht unter hydrothermalen Bedingungen im Tefloneinsatz eines 280 ml-Edelstahlautoklaven synthetisiert. Dazu wurde eine Syntheselösung mit folgender molaren Zusammensetzung genutzt: 100  $\text{SiO}_2$  (Levasil®, Obermeier GmbH & Co. KG): 0,19  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3,33 Tripropylammoniumhydroxid (TPAOH, Merck): 3,33 Tripropylammoniumbromid (TPABr, Acros Organics): 6,66 Natriumhydroxid (NaOH, Roth): 2000  $\text{H}_2\text{O}$ . Im Detail wurden 17,8 g TPAOH (20 %), 4,7 g TPABr und 0,6 g NaOH in je 38,4 g destilliertem Wasser vorgelegt und in einem 0,5 L Perfluoralkoxyalkan-Rundkolben überführt. Die resultierende Lösung wurde ca. 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachfolgend wurden 110,6 g Levasil unter starkem Rühren langsam

zugetropft. Der Ansatz wurde noch eine halbe Stunde stark gerührt, gefolgt durch eine Alterung ohne Rühren für 1,5 h. Die Außenseite der vorab beschichteten Trägerrohre wurde mit Teflonband umwickelt, um eine Kristallisation nur an der Innenwand der Träger zu gewährleisten. Die Membranträger wurden senkrecht in dem Autoklaven platziert und die Syntheselösung hinzugegeben. Die eigentliche hydrothermale Synthese erfolgte bei 453 K für 48 h. Die hierdurch entstandenen MFI-Zeolithmembranen (MFI<sub>48h</sub>) wurden mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, an Luft getrocknet und anschließend bei 450 K (Heizrate 1 K·min<sup>-1</sup>) für 5 h kalziniert, um Templat aus den MFI-Poren zu entfernen. Für einen möglichst schonenden Templatausbrand wurde folgendes Temperaturprofil festgelegt:

293 K	→ t <sub>1</sub> = 240'	T <sub>1</sub> 373 K	→ t <sub>2</sub> = 350'	T <sub>2</sub> 723 K	→ t <sub>3</sub> = 300'	T <sub>3</sub> 723 K	→ t <sub>4</sub> = 320'	T <sub>4</sub> 403 K	→ t <sub>5</sub> = 120'	T <sub>5</sub> 293 K
-------	----------------------------	-------------------------	----------------------------	-------------------------	----------------------------	-------------------------	----------------------------	-------------------------	----------------------------	-------------------------

Die auf diese Weise hergestellten Membranen sind laut Wohlrab et al. trennungsoptimiert und beständig bei Druckdifferenzen über 2 bar <sup>[152]</sup>. Das Trenn- und Permeationsverhalten der hergestellten Membranen wurde in Abhängigkeit der Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, Feedvolumenstrom usw.) untersucht. Die resultierenden Ergebnisse sind im Kapitel 4 ausführlich diskutiert. Für die ersten Experimente mit permeatseitiger Absaugung wurden MFI-Membranen (MFI<sub>72h</sub>) mit längerer hydrothermalen Behandlungszeit, nämlich 72 h, genutzt.

### A1.1.2 Charakterisierung verwendeter Zeolithmembranen

Neben der optischen Untersuchung wurden nicht-destruktive Permeationsmessungen, nämlich Permporosimetrie und Einzelgasmessung durchgeführt, um weitere Erkenntnisse über die Qualität der hergestellten MFI-Membranen zu gewinnen.

#### *Rasterelektronenmikroskopie*

Die optischen Untersuchungen zur Erfassung der Oberfläche bzw. des Querschnitts der hergestellten Membranen erfolgte am elektronenmikroskopischen Zentrum der Universität Rostock mit einem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop Merlin VP compact der Firma Zeiss.

#### *Permporosimetrie*

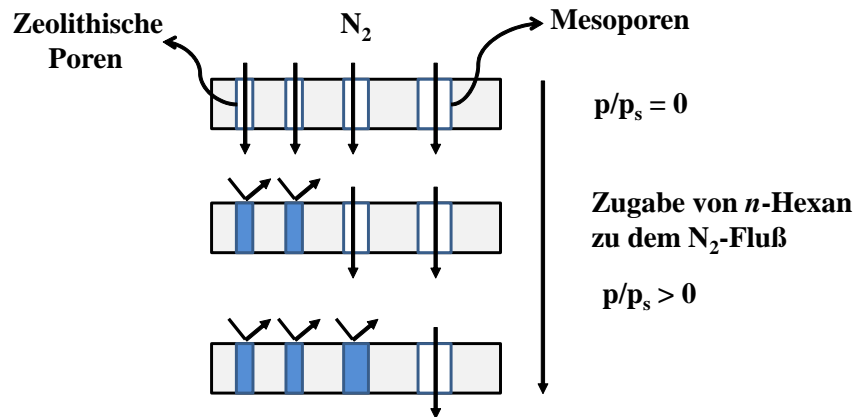
Eine andere Möglichkeit zur Charakterisierung der hergestellten Membranen und Identifizierung von interkristallinen Defekten in der mikroporösen MFI-Zeolithmembran stellt

die Permporosimetrie dar. Anhand dieser Methode, welche auf die durch die Kelvin-Gleichung (siehe Gleichung (A-0-1)) beschriebene Kapillarkondensation in Mesoporen beruht, können meso- bzw. makroskopische Fehlstellen<sup>[291]</sup>, bzw. mikroskopische Fehlstellen in der Größe bis 0,7 nm<sup>[292, 293]</sup> detektiert werden.

$$r_{Pore} = \frac{-2 \gamma \cos \sigma V_m}{R T \ln(p/p_{sät.})} \quad (\text{A-0-1})$$

Hierbei ist  $r_{Pore}$  der Radius der Pore,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $\sigma$  der Benetzungswinkel,  $V_m$  das molare Volumen und  $p_{sät.}$  der Sättigungsdruck.

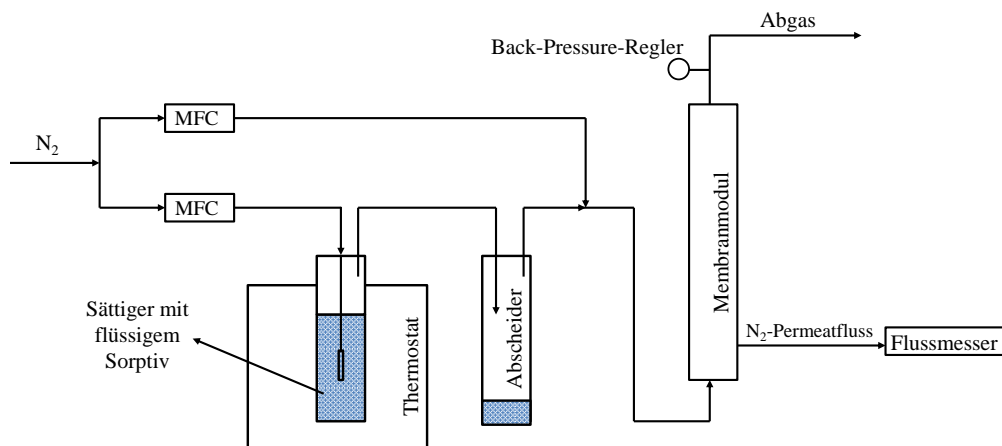
Bei der Permporosimetrie wird prinzipiell der Permeatfluss eines Inertgases durch die Membran bei zunehmender Konzentration einer zugemischten leicht adsorbierbaren und kondensierbaren Komponente gemessen. Mit steigendem Partial- zu Sättigungspartialdruck Verhältnis ( $p/p_{sät.}$ ), d.h. mit steigender Konzentration der kondensierbaren Komponente werden die Membranporen gefüllt und blockiert, was eine Verringerung des Inertgas-Permeationsflusses als Folge hat. Für den Fall, dass unregelmäßige Poren oder interkristalline Defekte in der Membran vorhanden sind, wird das Inertgas trotz steigendem Anteil des Adsorptivs durch die Fehlstellen permeieren. Aufgrund ihrer Größe können diese Fehlstellen nicht verschlossen werden können. Das Prinzip nach Referenz [294] ist in Abbildung A1-2 schematisch dargestellt.



**Abbildung A1-2:** Schematische Darstellung des Prinzips der Permporosimetrie nach Referenz [294].

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Stickstoff als Inertgas ( $N_2$ ) und  $n$ -Hexan als kondensierbare Komponente in einem  $p/p_{sät.}$  Bereich von 0,01 bis 0,9 verwendet. Die ausgeheizte MFI-Zeolithmembran wurde in dem Membranmodul eingebaut und die jeweiligen Messungen zur Membrancharakterisierung wurden bei Raumtemperatur und 1 bar

Druckdifferenz durchgeführt ( $p_{Feed} = 2 \text{ bar}$ ;  $p_{Ret} = 1 \text{ bar}$ ). Das Sättigungsmittel *n*-Hexan wurde auf 329 K mittels eines Thermostaten temperiert. Eine schematische Darstellung der PP-Apparatur ist in Abbildung A1-3 gegeben.



**Abbildung A1-3:** Schematische Darstellung der Permporosimetrie-Apparatur.

1000 ml Stickstoff wurden am Anfang der Messung mittels Massendurchflussregler (MKS, Instruments) der Membran zugeführt. Der relative Fluss, der sich auf den Ausgangsinertgasfluss ( $N_2$ ) ohne die kondensierbare Komponente *n*-Hexan bezieht, also 100 %  $N_2$ , ist ein Maß für den Transportanteil durch die freien Poren der Membran. Die Konzentration der Poren blockierenden Komponente wurde schrittweise erhöht und die resultierenden relativen Restflüsse gemessen. Eine Darstellung des relativen Permeationsflusses von  $N_2$  in Abhängigkeit des  $p/p_{sät.}$  Verhältnisses lässt Aussagen über die Porengrößenverteilung in der MFI-Zeolithmembran treffen. Membranen höher Qualität sind dabei durch stark abfallende und nachfolgende konstant bleibende relative Flüsse bereits bei sehr geringen Konzentrationen von *n*-Hexan gekennzeichnet.

### ***Einzelgasmessungen (Batch Konfiguration)***

Die bei 403 K ausgeheizte MFI-Zeolithmembran wurde in dem Reaktor eingebaut und das zu vermessende Gas ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $n\text{-}C_4H_{10}$ ,  $i\text{-}C_4H_{10}$  und  $SF_6$ ) wurde bei Atmosphärendruck auf der Feedseite bei geschlossener Retentatseite angelegt. Die Permeatseite wurde evakuiert. Die Permeation des jeweiligen Gases wurde bis zum Druckausgleich im Permeatraum zeitlich verfolgt. Durch Messung diverser Gase können Aussagen über Defekte getroffen werden sowie die ideale Permselektivität bzw. ideale Trennfaktoren durch Quotientenbildung aus den

Permeanzen einzelner Gase ermittelt werden. Um die Trenneigenschaften der Membran allerdings vollständig zu verstehen, ist die Durchführung von binären Permeationsexperimenten unerlässlich, da die Permeation von Alkanen durch MFI-Zeolithmembranen durch Adsorptionseffekte stark geprägt ist. Diese verändern stark das Permeationsverhalten der beteiligten Komponenten, wie bereits von Krishna et al. gezeigt.<sup>[183]</sup> Die Durchführung der binären Permeationsmessungen ist im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert.

### **A1.1.3 Versuchsstand und Versuchsdurchführung**

Die Trenneigenschaften der hergestellten MFI-Zeolithmembran wurden in Reihen von Experimenten in Abhängigkeit der Prozessparameter nach der Methode des Druckgradienten untersucht. Für die Gemischexperimente wurde vereinfachtes Erdgasmodellgemisch bestehend aus Methan und *n*-Butan verwendet. Um den Effekt der Konzentration des höheren Alkans näher zu untersuchen, wurden die Einzelgase Methan und *n*-Butan (Air Liquide, Deutschland) in verschiedene Proportionen gemischt.

#### ***Gemischpermeation in Abhängigkeit des Feed- bzw. Permeatdruckes***

Die vorab ausgeheizte Membran wurde in einer Edelstahlzelle eingebaut und mittels Viton O-Ringe abgedichtet. Danach wurde die Edelstahlzelle an der Versuchsanlage für Permeationsmessungen montiert, welche bereits an anderer Stelle genauer beschrieben worden ist.<sup>[240]</sup> Zur Justierung des Feed- und Permeatdruckes sowie zur Gewährleistung von ansteigendem Feeddruck wurden Back-Pressure-Ventile genutzt. Auf der Permeatseite wurde entweder unter Atmosphärendruck gearbeitet oder Vakuum mittels einer Vakuumpumpe angelegt. Massendurchflussregler (MKS, Instruments) wurden zur Dosierung der Feedvolumenströme sowie zur Herstellung von Feedgasgemischen verwendet. Der eingestellte Feedvolumenstrom war zwischen 6 und 24 L·h<sup>-1</sup>. Um eine Temperierung im Bereich von 298 K bis 348 K zu erreichen, wurde das Edelstahlmembranmodul in einem Ofen eingebaut. Die komplette Apparatur kann beheizt werden und ist somit noch zur Messung von kondensierbaren Gasen geeignet. Die resultierenden Permeat- bzw. Retentatströme wurden mittels ADM Durchflussmesser ADM-2000 bzw. ADM-3000 (Agilent) ermittelt. Die entsprechenden Permeat- bzw. Retentatzusammensetzung wurde kontinuierlich mit einem online gekoppelten Gaschromatographen (GC) Hewlett Packard HP 6890 (GS-Q Säule; Wärmeleitfähigkeitsdetektor

(WLD); Trägergas: Ar) untersucht. Bei den Experimenten mit permeatseitiger Absaugung wurde die jeweilige Permeatzusammensetzung wie folgt berechnet.

$$c_{nC_4H_{10},Perm.} = (c_{nC_4H_{10},Feed} \cdot V_{Feed} - c_{nC_4H_{10},Ret.} \cdot V_{Ret.})/V_{Perm.} \quad (A-0-2)$$

$$c_{CH_4,Perm.} = (c_{CH_4,Feed} \cdot V_{Feed} - c_{CH_4,Ret.} \cdot V_{Ret.})/V_{Perm.} \quad (A-0-3)$$

$c_{nC_4H_{10}}$  und  $c_{CH_4}$  sind die jeweiligen Konzentrationen von *n*-Butan und Methan im Retentat oder Feed, berechnet in Vol. % aus den GC-Messungen.  $V_{Feed}$ ,  $V_{Ret}$  und  $V_{Perm.}$  sind die entsprechenden Feed-, Retentat- und Permeatflüsse, wobei  $V_{Perm.} = V_{Feed} - V_{Ret.}$ .

### ***Einzelgasmessungen bei reduziertem Permeatdruck***

Zusätzlich wurde noch das Permeationsverhalten der Reinkomponenten Methan und *n*-Butan bei schrittweise reduziertem Permeatdruck und Feeddruck von entweder 1 oder 2 bar gemessen, wobei die Temperatur zwischen 298 K und 348 K eingestellt wurde. Auf der Zufuhrseite wurden entweder 6 L·h<sup>-1</sup> oder 12 L·h<sup>-1</sup> des jeweiligen Gases als Feedvolumenstrom gegeben.

Um Gleichgewichtsbedingungen zu gewährleisten, war die Messzeit jedes Gemisch- bzw. Einzelgaspermeationsexperimentes in der Regel ca. 30 min. Vor den einzelnen Untersuchungen wurde die Membran für mindestens 1 h bei Raumtemperatur evakuiert, um adsorbierte Komponenten zu entfernen und zuverlässige Ergebnisse zu sichern. Jede Messung wurde mindestens zweimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestätigen.

### ***Kondensationsexperimente***

Der Einfluss der Kondensation auf die Trennleistung der MFI-Zeolithmembranen während adsorptionsbasierter Trennung von Methan/*n*-Butan-Gemischen, wurde untersucht, indem der Taupunkt dieses Gemisches durch Einstellen von Druck, Temperatur oder Feedzusammensetzung unterschritten wurde. Sweepgas (zwischen 0,6 L·h<sup>-1</sup> und 12 L·h<sup>-1</sup> Argon) wurde verwendet, um die kondensierte Alkanphase langsam zu verdampfen, so dass diese kontinuierlich mittels GC analysiert wurde, um die verflüssigte Menge an *n*-Butan im Permeatraum zu bestimmen.

#### A1.1.4 Bewertungsparameter

Um eine Einschätzung über die Wirtschaftlichkeit einer Membran unterziehen zu können, spielt die Bewertung ihrer Eigenschaften eine zentrale Rolle. Zu den Kennwerten einer Membrancharakteristik gehören zum einen die Selektivität der Membran und zum anderen ihr Leistungsvermögen.<sup>[50]</sup> Die Selektivität einer Membran gibt ihre Fähigkeit zwischen den Komponenten eines Gemisches zu unterscheiden wieder, also ihre Trennschärfe. Die Leistungsfähigkeit der Membran kennzeichnet hingegen den Permeatfluss bei den jeweiligen Betriebsparametern.

Die beiden Bewertungsparameter kommen oft in der Literatur zur Beurteilung der Trenneffizienz einer Membran vor, wobei zum Teil Abweichungen in diesen Bezeichnung festzustellen sind, welche den Vergleich verschiedener Studien erschweren. Die nachfolgend diskutierten Kennwerte und deren Berechnungsmöglichkeiten beziehen sich auf zwei Komponenten  $i$  und  $j$  eines Gasgemisches. Dabei indiziert  $i$  die aus dem Feed bevorzugt permeierende Komponente, die im Permeat angereichert wird.  $j$  bezeichnet hingegen die zurückgehaltene Komponente, die im Permeat abgereichert vorliegt bzw. im Retentatstrom angereichert wird.

Betrachtet man zunächst die Problemstellung der vorliegenden Arbeit, nämlich die Abtrennung der höheren Kohlenwasserstoffe aus Erdgas bzw. Erdölbegleitgas mit einer MFI-Zeolithmembran, bezieht sich das höhere Alkan ( $n$ -Butan) auf die Komponente  $i$  und Methan auf die Komponente  $j$ .

#### ***Permeatfluss, Permeanz und Permeabilität***

Der Permeatfluss  $J$  stellt den auf die Membranfläche bezogenen Volumenstrom dar.

$$J = \frac{\dot{V}}{A_M} \quad (\text{A-0-4})$$

$J$ :	Permeatfluss	$\parallel$	$[\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{V}$ :	Volumenstrom	$\parallel$	$[\text{L} \cdot \text{h}^{-1}]$
$A_M$ :	Membranfläche	$\parallel$	$[\text{m}^2]$

Normiert man den Permeatfluss auf die Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran, ergibt sich der spezifische Permeatfluss  $J_{\text{spez.}}$  (noch Gesamtpermeanz  $\Pi$  genannt).



$$J_{spez.} = \frac{\dot{V}}{A_M \cdot \Delta p}, \quad \text{wobei } \Delta p = p_{Feed} - p_{Perm} \quad (\text{A-0-5})$$

$J_{spez.}$ :	spez. Permeatfluss	$[L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}]$
$\Delta p$ :	transmembrane Druckdifferenz	$[bar]$
$p_{Feed}$ :	Feeddruck	$[bar]$
$p_{Perm.}$ :	Permeatdruck	$[bar]$

Der Permeatfluss gibt das Gaspermeationsvolumen pro Membranoberfläche bzw. Membranoberfläche und Druckdifferenz an, das sich im Permeat ergibt. Dieser Wert erlaubt jedoch eine quantitative Bewertung der Membranleistung, da er nicht berücksichtigt, welche der beiden Gaskomponenten permeiert. Eine solche Einschätzung liefert hingegen die Permeanz  $\Pi_i$ , die den flächenspezifischen Fluss der Komponente  $i$  im Permeat bezogen auf die Druckdifferenz zwischen feed- und permeatseitigem Druck darstellt.<sup>[48]</sup>

$$\Pi_i = \frac{c_{i,Perm} \cdot \dot{V}_{Perm}}{A_M \cdot (c_{i,Feed} \cdot p_{Feed} - c_{i,Perm} \cdot p_{Perm})} \quad (\text{A-0-6})$$

$\Pi_i$ :	Permeanz der Komponente $i$	$[L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}]$
$c$ :	Konzentration	$[Vol. \%]$

Normiert man die Permeanz der Komponente  $i$  über die Schichtdicke der Membran, erhält man die Permeabilität  $P_i$ , gegeben in  $[L \cdot m \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}]$ .<sup>[48, 50]</sup>

Wenn eine Membran eine höhere Permeanz für die Komponente  $i$  als für eine Komponente  $j$  aufweist, dann permeiert die Komponente  $i$  gegenüber  $j$  bevorzugt, so dass die Membran „ $i/j$  selektiv“ ist<sup>[50]</sup>.

### **Selektivität und Trennfaktor**

Die Berücksichtigung der Selektivität bzw. des Trennfaktors ist von großer Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit einer Membran. Die Selektivität, die von Koros et al.<sup>[48]</sup> als Trennkoeffizient (*engl.: separation coefficient*) bezeichnet ist, wird über die Mol- bzw. Konzentrationsanteile einer mindestens binären Mischung im Permeat gegenüber dem Feed<sup>[50]</sup> definiert und liefert somit Information über die Anreicherung einer Komponente  $i$  gegenüber der Komponente  $j$  im Permeat bezogen auf die Feedzusammensetzung.

$$\beta_{c_i/c_j} = \frac{c_{i,Perm}/c_{i,Feed}}{c_{j,Perm}/c_{j,Feed}} = \frac{c_{i,Perm} \cdot c_{j,Feed}}{c_{j,Perm} \cdot c_{i,Feed}} \quad (\text{A-0-7})$$

$\beta_{c_i/c_j}$ : Selektivität  $\parallel$  [–]

Der Trennfaktor, der grundsätzlich höher als die Selektivität ist, liefert Informationen über die Abreicherung der bevorzugt permeierenden Komponente im Retentat. Laut Koros et al.<sup>[48]</sup> entspricht der Trennfaktor dem Verhältnis der Mol- bzw. Konzentrationsanteile der Komponenten  $i$  und  $j$  zwischen Permeat und Retentat.

$$\alpha_{c_i/c_j} = \frac{c_{i,Perm}/c_{i,Ret}}{c_{j,Perm}/c_{j,Ret}} = \frac{c_{i,Perm} \cdot c_{j,Ret}}{c_{j,Perm} \cdot c_{i,Ret}} \quad (\text{A-0-8})$$

$\alpha_{c_i/c_j}$ : Trennfaktor  $\parallel$  [–]

In der Literatur ist noch eine weitere Definition des Trennfaktors üblich, nämlich die des idealen Trennfaktors (auch als Permselectivität gekennzeichnet). Der ideale Trennfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der Permeatflüsse der beiden Komponenten  $i$  und  $j$  als Einzelgase.<sup>[175]</sup>

$$\alpha^*_{c_i/c_j} = \frac{J_i}{J_j} \quad (\text{A-0-9})$$

$\alpha^*_{c_i/c_j}$ : idealer Trennfaktor  $\parallel$  [–]

Allerdings, wie in der Literatur<sup>[262]</sup> bereits diskutiert ist, ist die Anwendung eines idealen Trennfaktors für die Beschreibung des Trennvorgangs für ein Methan/ $n$ -Butan-Gemisch irrelevant. Die untersuchte MFI-Zeolithmembran zeigte eine hohe Durchlässigkeit für das kleinere Molekül Methan. Im Gemisch zeigt die Membran hingegen erhöhte Durchlässigkeit für  $n$ -Butan, aufgrund von Adsorptionseffekten. Es lässt sich behaupten, dass durch die Anwendung des idealen Trennfaktors keine wesentlichen Aussagen über die Trennleistung einer Membran bei adsorptionsgesteuerten Trennprozessen getroffen werden können.

### ***Verhältnis Permeat zu Feed – Stufenschnitt***

Laut Baker et al.<sup>[43]</sup> stellt der Stufenschnitt (*engl.: stage-cut*) einen weiteren Parameter dar, der den Kompromiss (noch Trade-off Effekt genannt) zwischen permeatseitiger Anreicherung und retentatseitiger Abreicherung wiedergibt. Der Stufenabschnitt gibt das Verhältnis zwischen dem Permeatfluss und dem Feedvolumenstrom an:

$$SC = \frac{\dot{V}_{Perm}}{\dot{V}_{Feed}} \quad (\text{A-0-10})$$

SC: Stufenschnitt || [–]

### Anreicherungsfaktor

Zusätzlich zu den oben diskutierten Bewertungsparametern, müssen noch der Anreicherungsfaktor  $C_i$ , welcher dem Verhältnis der Konzentration einer Komponente  $i$  im Permeat zu der jeweiligen Konzentration dieser Komponente im Feed entspricht.<sup>[48]</sup>

$$C_i = \frac{C_{i,Perm}}{C_{i,Feed}} \quad (A-0-11)$$

$C_{C_i}$ : Anreicherungsfaktor | [–]

### Kondensationseffizienz

Die Kondensationseffizienz des höheren Alkans im Permeat  $\eta_{C_i}$  wurde mittels der folgenden Gleichung berechnet:

$$\eta_{C_i} = \frac{V_{C_i,Perm}}{t_{Kond.} \cdot Q_{C_i,Feed}} \cdot 100\% \quad (A-0-12)$$

$\eta_{C_i}$ :	Kondensationseffizienz	[%]
$V_{C_i,Perm.}$ :	Gasvolumen von $C_i$ im Permeat nach der Verdampfung	[L]
$Q_{C_i,Feed}$ :	Gasvolumen von $C_i$ im Feed	[L·h <sup>-1</sup> ]
$t_{Kond.}$ :	Zeitraum für die Kondensation	[h]

### Überströmungsgeschwindigkeit

Die Überströmungsgeschwindigkeit wird mit Gleichung (A-13) ermittelt

$$w = \frac{\dot{V}_{tatsächlich}^{Feed}}{A} \quad (A-0-13)$$

mit  $\dot{V}_{tatsächlich}^{Feed} = \dot{V}_{norm.}^{Feed} \cdot \frac{(T_{Gas}) \cdot p_{norm.}}{T_{norm.} \cdot p}$

$w$ :	Überströmungsgeschwindigkeit	[cm·s <sup>-1</sup> ]
$A$ :	Querschnittsfläche der Membran	[cm <sup>2</sup> ]
$\dot{V}_{tatsächlich}^{Feed}$ :	tatsächlicher Feedvolumenstrom	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
$\dot{V}_{norm.}^{Feed}$ :	normierter Feedvolumenstrom	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
$p_{norm.}$ :	Normdruck	1,013 bar

$T_{norm.}$ :	Normtemperatur	273,15 K
$T_{Gas}$	Gastemperatur	[K]

## A1.2 Dampfreformierungsexperimente

### A1.2.1 Katalysatorsynthese

Die Darstellung der 1 Gew.% Rh-Katalysatoren erfolgte durch Imprägnierung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit salpetersaurer Lösung von  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ . Zunächst wurden 15 g Disperal P2 (Sasol, Deutschland) bei 1073 K für 90 min (Heizrate  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) kalziniert.

Zur Vorbereitung der frischen  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung wurden 1,9 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar) in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde erhitzt und 20 ml wässrige 20 M KOH-Lösung wurden tropfenweise dazugegeben. Der ausgefallene  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  Niederschlag wurde zentrifugiert und viermal mit heißem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das entstandene  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  in 5 ml  $\text{HNO}_3$  gelöst und auf 20 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

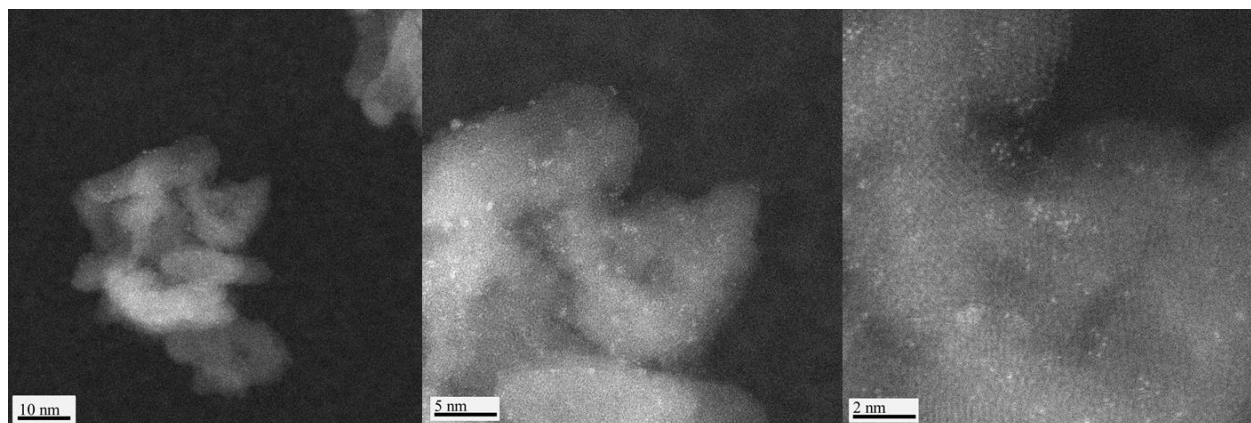
Für die Imprägnierung wurde die benötigte Menge an  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bezogen auf die Gesamtmasse mit destilliertem Wasser verdünnt und zu 10 g  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegeben. Das Lösungsmittel wurde anschließend mittels Rotationsverdampfer entfernt. Der hergestellte Katalysator wurde bei 383 K getrocknet und schließlich bei 973 K (Heizrate  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) für 60 min in Luft kalziniert. Rh-Gehalt wurde mit Hilfe der Optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt.

### A1.2.2 Charakterisierung

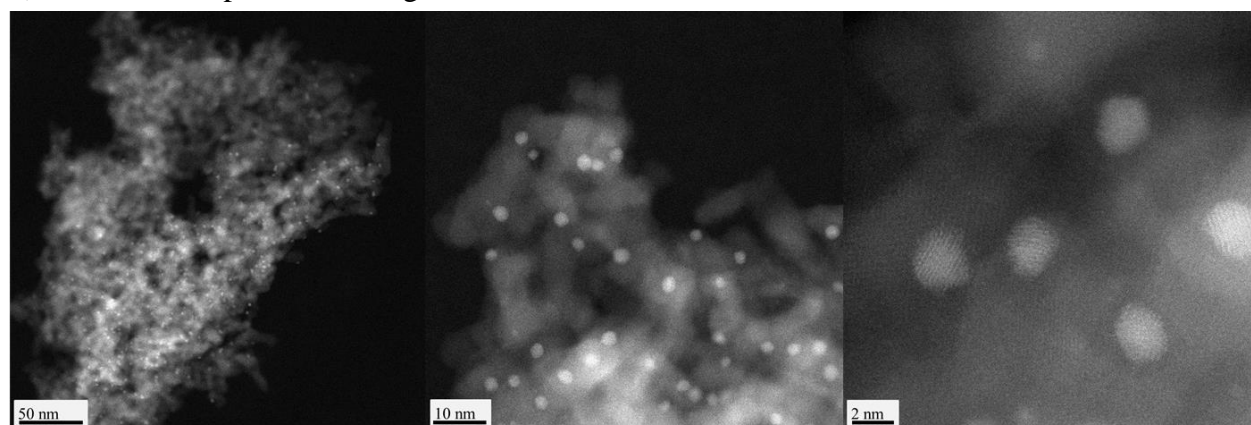
Um Aussagen über Morphologie, Größe und räumliche Verteilung der Rh-Partikel auf dem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial treffen zu können, wurde der Katalysator mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Messungen erfolgten auf einem JEM-ARM200F-Mikroskop der Firma JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und Abweichungskorrektur von CESCOR der Firma CEOS für die STEM-Anwendung.

Abbildung A1-4 stellt die TEM-Analyse jeweils des frischen  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators und des  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators nach der Dampfreformierungsreaktion des Erdgasgemisches mit hohem LPG-Anteil dar.

## a) vor der Dampfreformierung



## b) nach der Dampfreformierung



**Abbildung A1-4:** TEM-Aufnahmen von 1 Gew.% Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **a)** vor der Dampfreformierung und **b)** nach der Dampfreformierung des in Helium verdünnten Erdgasgemisches mit hohem Anteil an LPG (Feedgemisch) bei S/C = 1.

Bei dem frischen Katalysator lässt sich nach den TEM-Aufnahmen (Abbildung A1-4 a)) eine bis zu atomare Dispersität der Rh-Atomen auf dem Trägermaterial nachweisen. Zudem sind Aggregationen von Rh-Atomen ersichtlich. In der TEM-Untersuchung von Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach der Austestung ((Abbildung A1-4 b)) konnte eine Zunahme der Ph-Partikelgröße im Vergleich zum frischen Katalysator festgestellt werden. Isolierte, sphärische Strukturen mit einem Partikeldurchmesser von ca. 2 nm sind auf der Trägeroberfläche homogen verteilt.

Die Reduzierbarkeit des Katalysators in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mittels H<sub>2</sub>-temperaturprogrammierter Reduktion (H<sub>2</sub>-TPR) an einem TPDRO 100 von Thermo Electron Corporation durchgeführt. Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte dabei zwei Reduktionspeaks bei 353 K und 414 K, wobei der Peak bei 353 K stärker ausgeprägt war. Wie in der Literatur<sup>[295]</sup> bereits beschrieben, kann der erste Peak bei einer Temperatur von 353 K der Reduktion der drei-dimensionalen Rh<sub>3</sub>O<sub>x</sub>-

Phase zugeordnet werden. Der zweite Peak tritt bei der Reduktion der zwei-dimensionalen  $\text{Rh}_i\text{O}_x$ -Phase auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entsprechend auf.

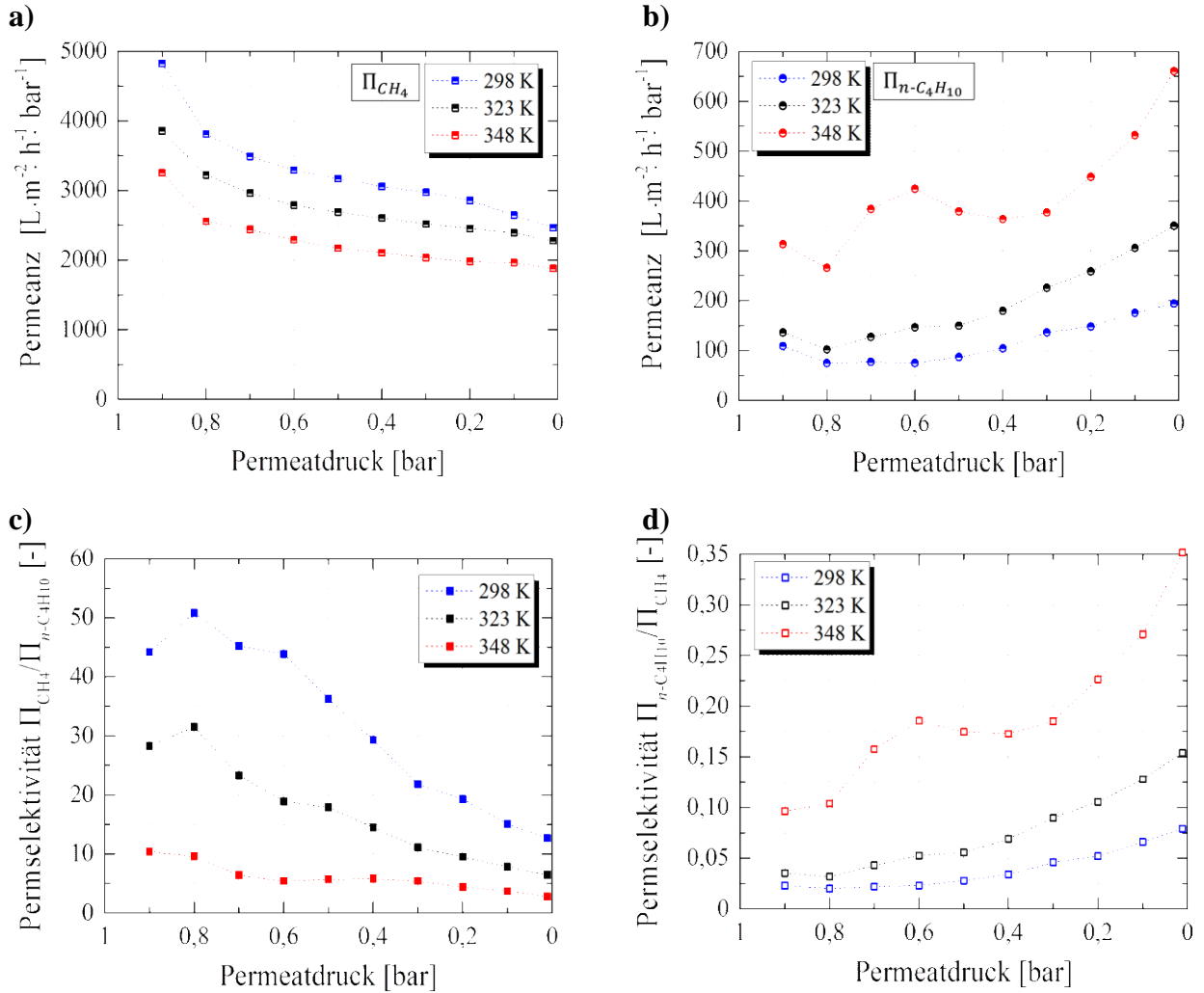
### **A1.2.3 Beschreibung des Reaktors für die katalytische Umsetzung**

Die Experimente zur Dampfreformierung von in Helium verdünnten Erdgasgemischen mit geringem (vor der Membrantrennung) und hohem Anteil (nach der Membrantrennung) an LPG, bezeichnet als Feedgemisch bzw. Permeatgas, erfolgten in einem Plug-Flow-Reaktor aus Quarzglas ( $L = 260 \text{ mm}$ ,  $d = 10 \text{ mm}$ ), welcher bereits an anderer Stelle in weiteren Einzelheiten beschrieben worden ist.<sup>[296]</sup> Zusätzlich dazu wurde noch die Dampfreformierung der einzelnen Erdgaskomponenten Methan, Ethan, Propan, *n*-Butan und *i*-Butan in Helium, sowie die Dampfreformierung von selbst zusammengestellten Methan/Ethan-, Methan/Propan- und Methan/*n*-Butan-Gemischen mit geringer und hoher Konzentration des jeweiligen höheren Alkans (13,6 Vol.% bzw. 70,4 Vol.%) untersucht. Für die Bestimmung der katalytischen Aktivität des Katalysators für die Dampfreformierung zur Synthesegasherstellung wurden 150 mg Katalysator in der Mitte des Durchflussreaktors als Festbett mit Quarzwolle fixiert und in einem Rohrofen beheizt. Durchflussregler der Firma MKS, Deutschland wurden für die genaue Steuerung der Gasflüsse verwendet. Wasser wurde in wässriger Phase am vorderen Eingang des Reaktors mit einer speziell dafür vorgesehen Verdampfungszone dosiert. Das Wasser im Produktstrom wurde am Reaktorausgang in einer Kühlfalle auskondensiert und die umgesetzten Gasphasenprodukte wurden mit einem Online-GC (Agilent 7890A, ausgestattet mit einem WLD und einem Flammenionisationsdetektor (FID) mit vorgeschalteten Methanisator, Trägergas He) analysiert. Der Effekt der höheren Alkane auf die Dampfreformierung der Erdgasgemische bzw. der binären Alkangemische wurde als Funktion der Temperatur (Temperaturbereich 473 bis 1123 K) und des S/C-Verhältnisses untersucht. Die entsprechenden S/C-Verhältnisse wurden aus den molaren Strömen der dem Reaktor zugeführten Edukte berechnet.

## A2 Zusätzliche Abbildungen und Tabellen

**Tabelle A2-1:** Darstellung der Permeat- und Retentatzusammensetzung, der Selektivität  $\beta_{C_4/C_1}$  und des Stufenschnitts  $SC$  in Abhängigkeit vom Feeddruck  $p_{Feed}$  für die Trennexperimente mit einem Gemisch bestehend aus 92 Vol. % Methan und 8 Vol. % *n*-Butan bei  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p_{perm.} = 1 \text{ bar}$ ,  $\dot{V}_{Feed} = 6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ .

$\Delta p$	$P_{C_4}$	$P_{C_1}$	$n\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ Verhältnis	Permeat [Vol. %]		Retentat [Vol. %]		$SC$	$\beta$	$w$
[bar]	$[\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}]$		[-]	$\text{CH}_4$	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CH}_4$	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	[-]	[-]	$[\text{cm s}^{-1}]$
1,0	175	32	0,15	86,7	13,3	92,1	7,9	0,01	1,8	2,4
2,0	284	35	0,23	81,5	18,5	92,3	7,7	0,03	2,6	1,6
3,0	252	37	0,26	79,2	20,8	92,7	7,3	0,05	3,0	1,2
4,0	226	40	0,27	78,6	21,4	93,0	7,0	0,07	3,1	1,0
5,0	203	40	0,28	78,1	21,9	93,4	6,6	0,09	3,2	0,8
6,0	183	41	0,27	78,5	21,5	93,7	6,3	0,11	3,1	0,7
7,0	183	45	0,26	79,1	20,9	94,2	5,8	0,14	3,0	0,6
8,0	173	50	0,24	80,4	19,6	94,5	5,5	0,17	2,8	0,5



**Abbildung A2-1:** Einfluss der permeatseitigen Absaugung auf **a)** Permeanzen von  $\text{CH}_4$ , **b)** Permeanzen von  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , **c)**  $\Pi_{\text{CH}_4}/\Pi_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$  - Permselectivitäten und **d)**  $\Pi_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}/\Pi_{\text{CH}_4}$  - Permselectivitäten bei einem Feeddruck von 1 bar, Feedfluss von  $6\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  und Temperaturen von 298 bis 348 K.



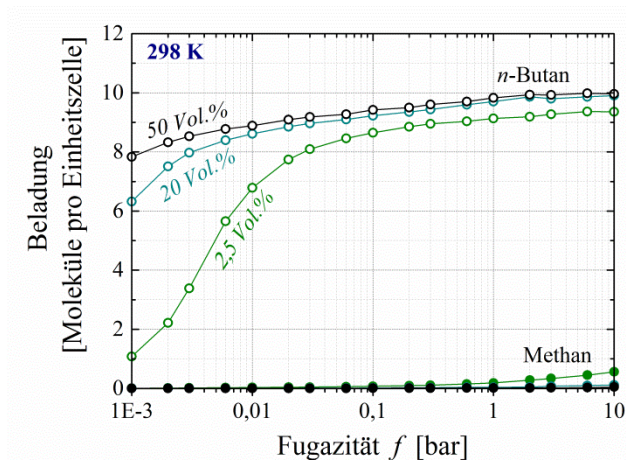
**Tabelle A2-2:** Parameter für das Dual-site-Langmuir-Modell (siehe Gl. (3-3)) angepasst für die Berechnung der Adsorptionsisothermen erhalten durch die CBMC Simulationen.

T [K]	$q_{\text{sät.}}^{Kr.}$	$q_{\text{sät.}}^K$	$K^{Kr.}$ [bar <sup>-1</sup> ]	$K^K$ [bar <sup>-1</sup> ]
<i>n</i> -Butan				
298	9,33	0,88	8330	3,10
323	9,29	0,87	1390	0,627
348	9,22	0,97	308	0,249
Methan				
298	16,85	4,77	0,477	1,0·10 <sup>-3</sup>
323	16,71	4,68	0,244	6,9·10 <sup>-3</sup>
348	16,53	4,79	0,140	5,0·10 <sup>-3</sup>

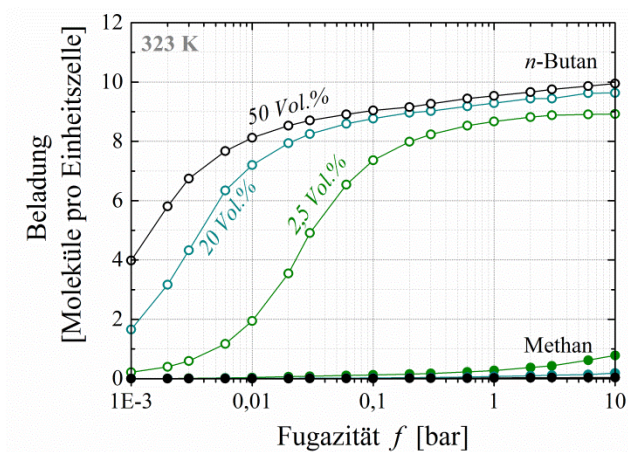
**Tabelle A2-3:** Zusammenfassung der Permeanzen von  $n$ -Butan ( $\Pi_{n-C_4H_{10}}$ ) und Methan ( $\Pi_{CH_4}$ ), der Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$ , sowie des Stufenabschnitts  $SC$ ; Bedingungen:  $p_{Perm.} = 0,01$  bar,  $p_{Feed} = 1$  bar, Feedvolumenstrom =  $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$

Temperatur [K]	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ im Feed [Vol. %]	$\Pi_{CH_4}$ [ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ]	$\Pi_{n-C_4H_{10}}$ [ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ]	$C_{n-C_4H_{10}}$ [-]	$SC$ [-]
263	2,5	1326	264	4,4	0,11
	4	1113	242	3,9	0,10
	6	865	210	3,4	0,09
	8	749	199	3,0	0,09
	10	705	232	2,5	0,10
	12	602	207	2,3	0,09
	14	597	211	2,2	0,10
	20	551	187	2,1	0,09
	30	523	206	1,7	0,11
	50	449	183	1,4	0,11
298	2,5	2811	437	5,4	0,18
	4	2010	252	6,0	0,12
	6	2630	234	6,7	0,12
	8	2405	236	5,7	0,15
	10	2397	234	5,2	0,16
	12	2225	219	4,7	0,16
	14	2193	198	4,5	0,17
	20	1910	195	3,5	0,19
	30	1578	203	2,6	0,22
	50	1130	145	1,8	0,23
323	2,5	2752	1567	1,7	0,58
	4	2668	1012	2,4	0,39
	6	2787	632	3,6	0,28
	8	2688	449	4,2	0,23
	10	2764	401	4,2	0,23
	12	2691	364	4,1	0,23
	14	2770	388	4,0	0,24
	20	2636	277	3,5	0,27
	30	2425	300	2,6	0,34
	50	1948	230	1,8	0,39
348	2,5	2769	2769	1,0	1,0
	4	2769	2769	1,0	1,0
	6	2792	1915	1,4	0,71
	8	2746	1607	1,6	0,62
	10	2833	1293	1,9	0,52
	12	2721	1167	2,0	0,49
	14	2794	935	2,3	0,43
	20	2790	638	2,6	0,39
	30	2733	496	2,3	0,42
	50	2491	309	1,8	0,51

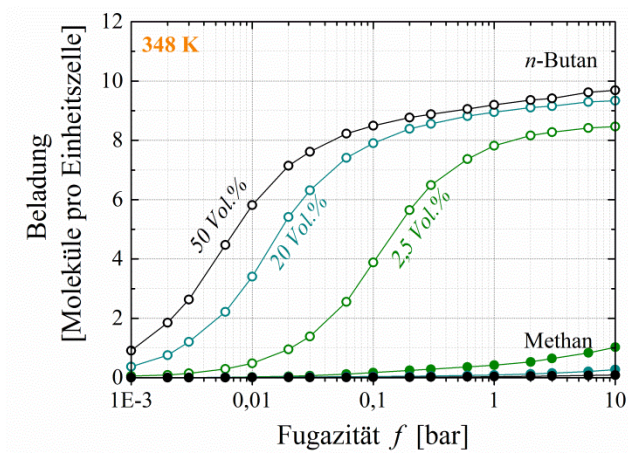
a)



b)



c)

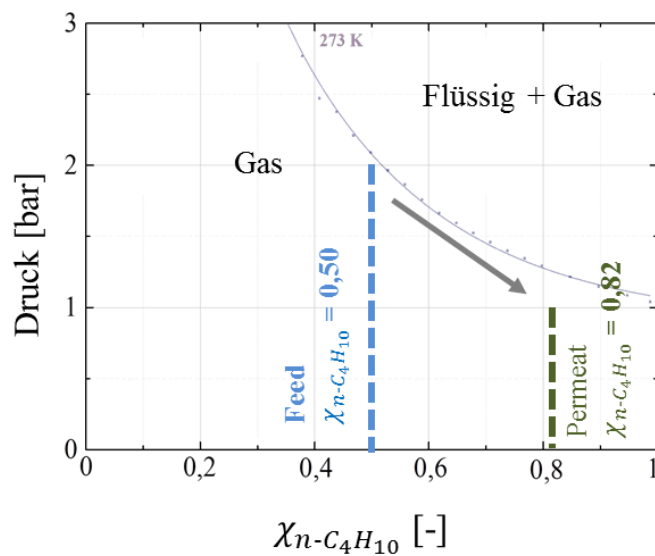


**Abbildung A2-2:** CBMC Simulationen der Adsorptionsisothermen für verschiedene *n*-Butan/Methan Gemische bei **a)** 298 K, **b)** 323 K und **c)** 348 K.

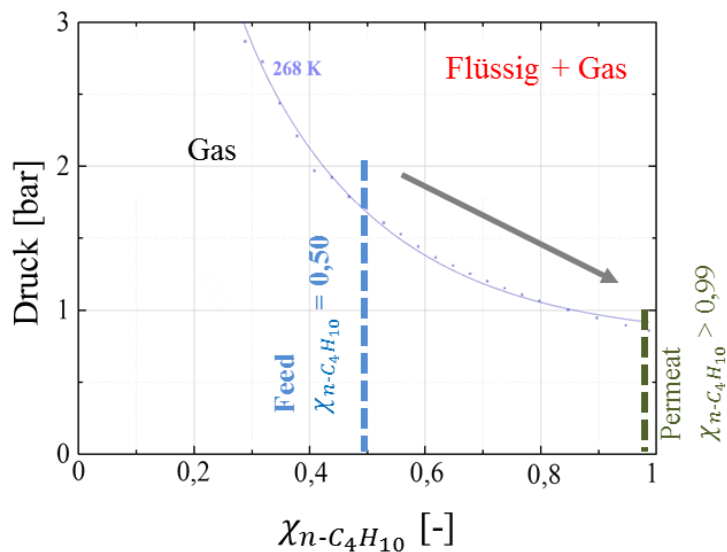
**Tabelle A2-4:** Zusammenfassung der Permeanzen von  $n$ -Butan ( $\Pi_{n-C_4H_{10}}$ ) und Methan ( $\Pi_{CH_4}$ ), der Selektivität  $\beta$ , Anreicherungsfaktor  $C_{n-C_4H_{10}}$ , sowie des Stufenschnitts  $SC$ ; Bedingungen:  $p_{perm.} = 0,01$  bar,  $p_{Feed} = 1$  bar,  $T = 348$  K.

$n-C_4H_{10}$ im Feed [Vol. %]	$\Pi_{CH_4}$ [L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> · bar <sup>-1</sup> ]	$\Pi_{n-C_4H_{10}}$ [L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> · bar <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [-]	$C_{n-C_4H_{10}}$ [-]	$SC$ [-]
<u>Feedvolumenstrom = 6 L·h<sup>-1</sup></u>					
2,5	2769	2969	1	1	1,0
4	2769	2769	1	1	1,0
6	2792	1914	1,4	1,4	0,71
8	2746	1607	1,7	1,6	0,62
10	2832	1293	2,1	1,9	0,52
12	2722	1167	2,4	2,0	0,49
14	2764	935	2,9	2,3	0,39
20	2790	638	4,2	2,6	0,42
30	2733	496	5,3	2,3	0,51
<u>Feedvolumenstrom = 12 L·h<sup>-1</sup></u>					
2,5	5183	1889	2,7	2,6	0,36
4	4740	1312	3,7	3,2	0,26
6	4676	968	4,9	3,8	0,22
8	4663	744	6,3	4,3	0,19
10	4848	596	7,6	4,6	0,18
12	4660	552	8,1	4,4	0,19
14	4492	528	8,2	4,1	0,19
20	3996	401	10,0	3,5	0,20
30	3497	220	15,6	2,9	0,22
<u>Feedvolumenstrom = 24 L·h<sup>-1</sup></u>					
2,5	4757	843	5,5	4,9	0,09
4	4594	620	7,0	5,7	0,07
6	4162	536	7,6	5,4	0,07
8	4333	389	10,5	5,9	0,06
10	3953	344	11,3	5,5	0,06
12	3778	288	12,5	5,3	0,06
14	3653	229	15,0	5,1	0,06
20	3156	164	19,3	4,1	0,07
30	2783	205	13,4	2,8	0,09

a)

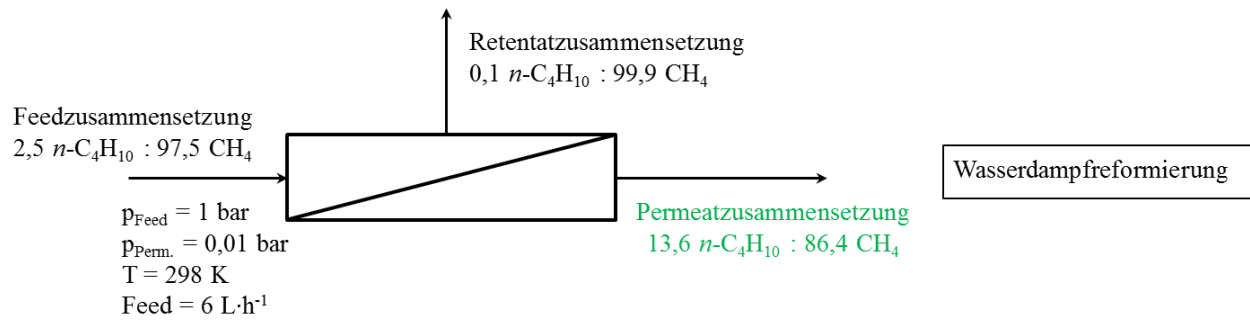


b)

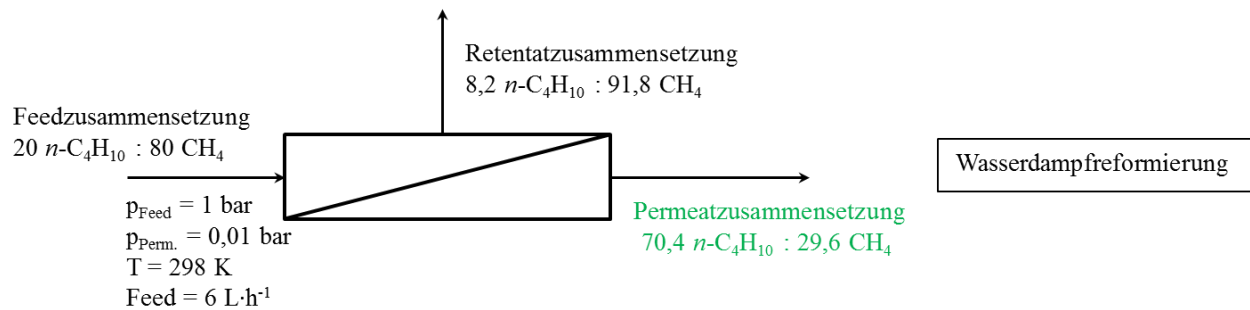


**Abbildung A2-3:** Schematische Darstellung der Trennung eines Gemische bestehend aus 50 Vol.%  $\text{CH}_4$  und 50 Vol.%  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  **a)** im einphasigen Gas-Bereich (Bedingung (1)) und **b)** im zweiphasigen Bereich mit Kondensation des höheren Alkans sowohl im Feed als auch im Permeatraum (Bedingung (4)).

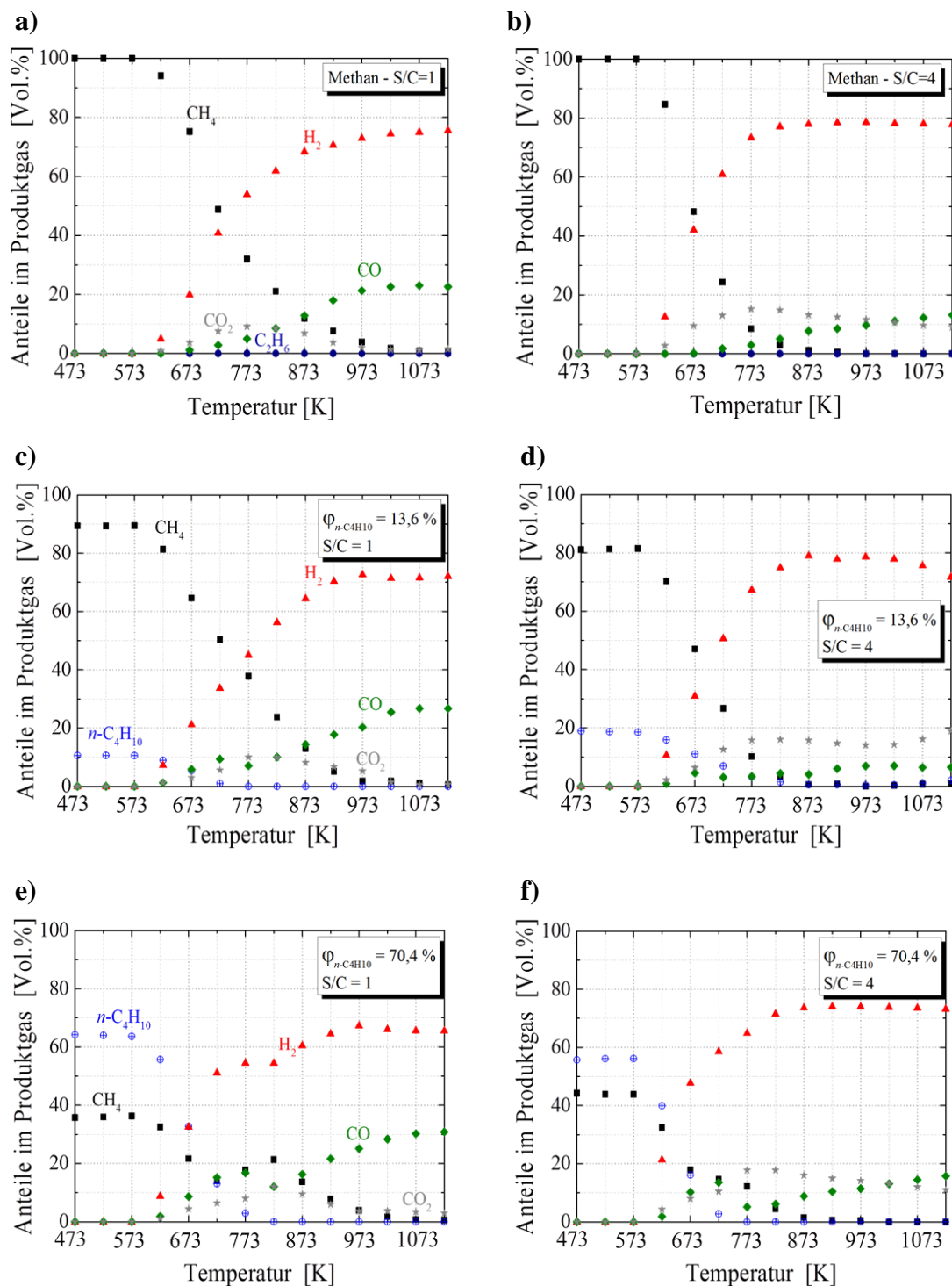
a)



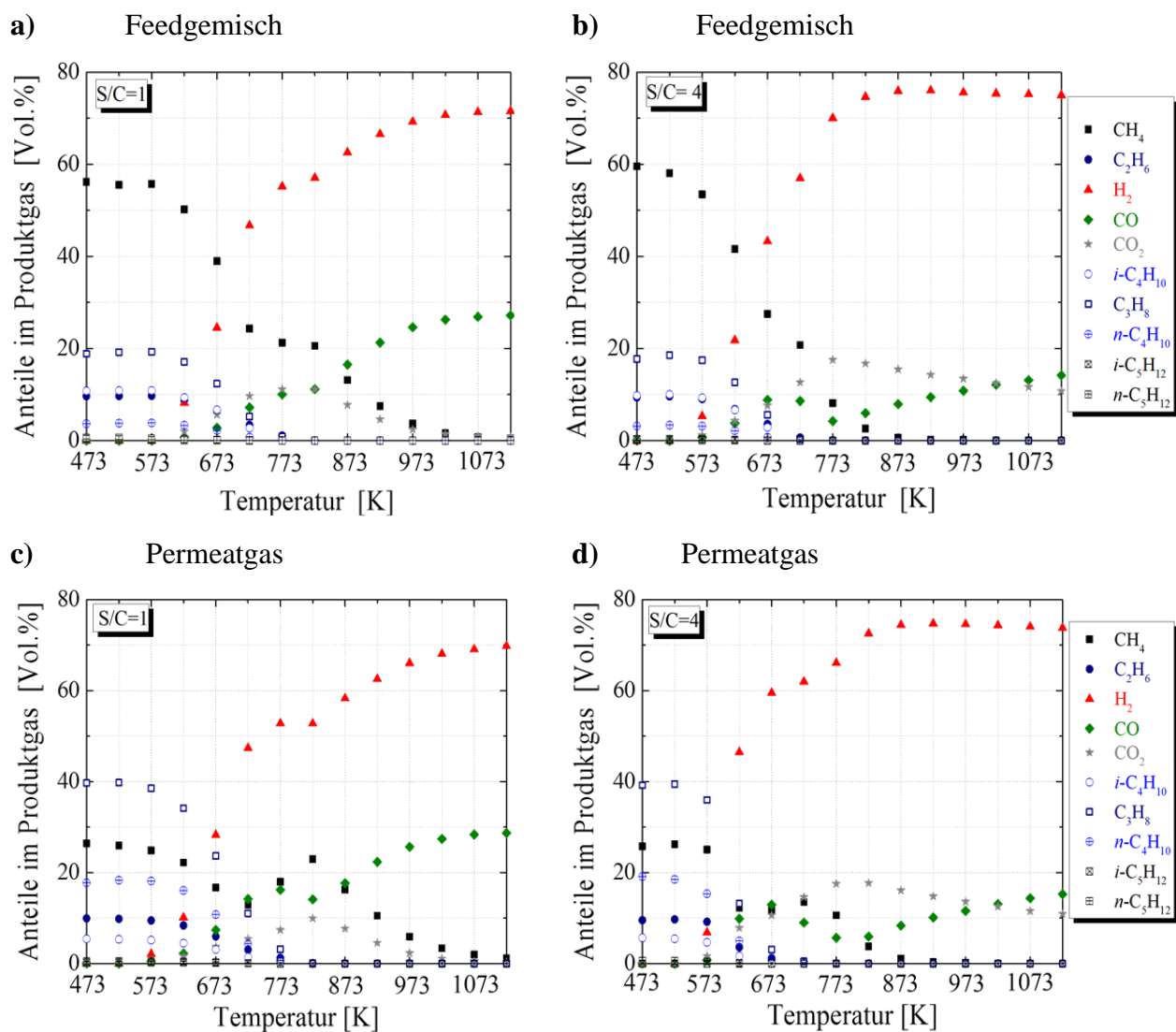
b)



**Abbildung A2-4:** Erzielbare Retentat- und Permeatzusammensetzungen bei der Trennung von vereinfachten Erdgasgemischen mit **a)** geringem Anteil an  $n$ -Butan (trockenes Erdgas) und **b)** hohem Anteil an  $n$ -Butan (nasses Erdgas). Prozessbedingungen:  $p_{\text{Feed}} = 1 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{Perm.}} = 0,01 \text{ bar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{Feed} = 6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

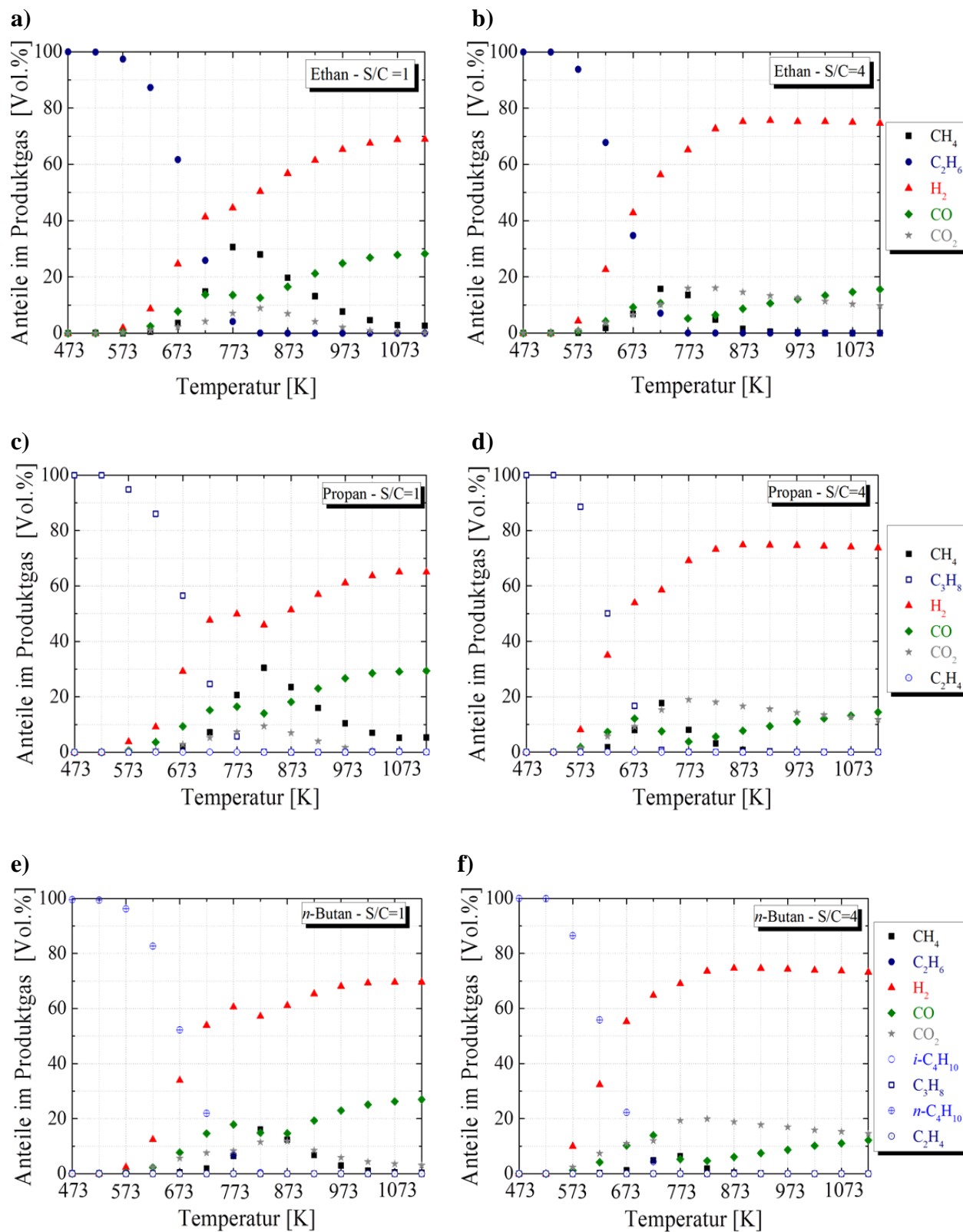


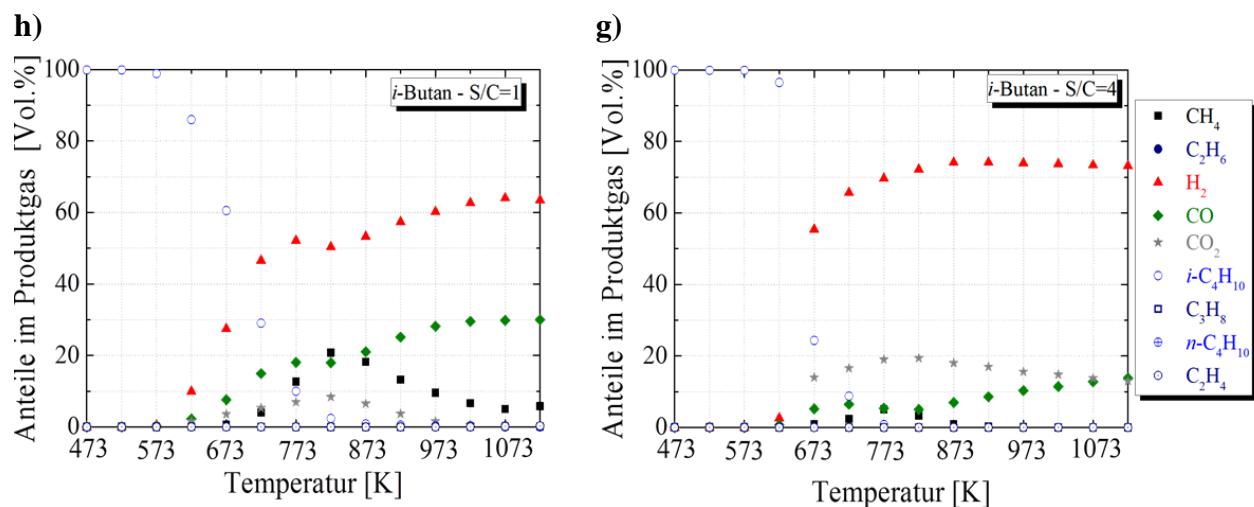
**Abbildung A2-5:** Konzentration der Produktspezies aufgetragen gegen der Temperatur für die Dampfreformierung von Methan und der binären  $n$ -Butan/Methan-Gemische am Rh/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Katalysator: **a)** Methan mit S/C = 1, **b)** Methan mit S/C = 4, **c)**  $\phi_{n-C_4H_{10}} = 13,6\%$ , S/C = 1, **d)**  $\phi_{n-C_4H_{10}} = 13,6\%$ , S/C = 4, **e)**  $\phi_{n-C_4H_{10}} = 70,4\%$ , S/C = 1, **f)**  $\phi_{n-C_4H_{10}} = 70,4\%$ , S/C = 4.



**Abbildung A2-6:** Konzentration der Produktspezies aufgetragen gegen der Temperatur bei der Dampfreformierung am Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator vom Feedgemisch mit **a)**  $S/C = 1$  und **b)**  $S/C = 4$  und vom Permeatgas mit **c)**  $S/C = 1$  und **d)**  $S/C = 4$ .





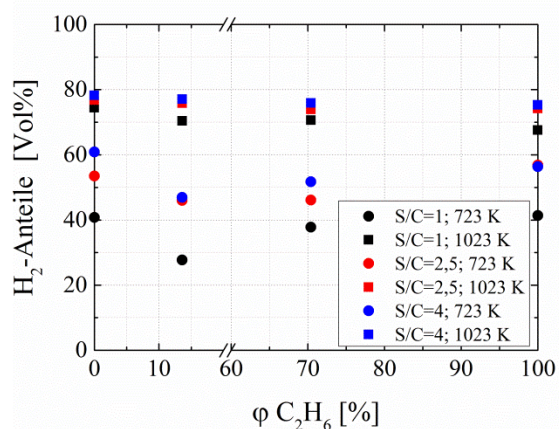


**Abbildung A2-7:** Konzentration der Produktspezies aufgetragen gegen der Temperatur für die Dampfreformierung am Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator von **a)** Ethan mit S/C = 1, **b)** Ethan mit S/C = 4, **c)** Propan mit S/C = 1, **d)** Propan mit S/C=4, **e)** *n*-Butan mit S/C = 1, **f)** *n*-Butan mit S/C = 4, **g)** *i*-Butan mit S/C = 1, **h)** *i*-Butan mit S/C = 4.

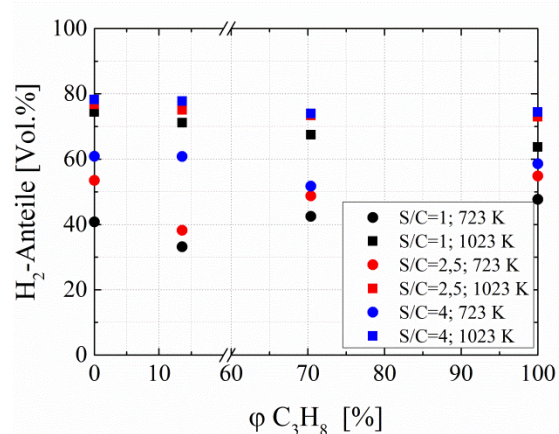
**Tabelle A2-5:** Zusammenfassung der Temperaturen, bei denen die maximale CH<sub>4</sub>-Bildung bei der Wasserdampfreformierung der Einzelkomponenten Ethan, Propan, *n*-Butan und *i*-Butan stattfindet.

Komponente	S/C = 1		S/C = 4	
	T [K]	maximaler CH <sub>4</sub> -Anteil [Vol.%]	T [K]	maximaler CH <sub>4</sub> -Anteil [Vol.%]
Ethan	773	30,6	723	15,7
Propan	823	30,5	723	17,7
<i>n</i> -Butan	823	16	773	6,3
<i>i</i> -Butan	823	20,1	773	5,1

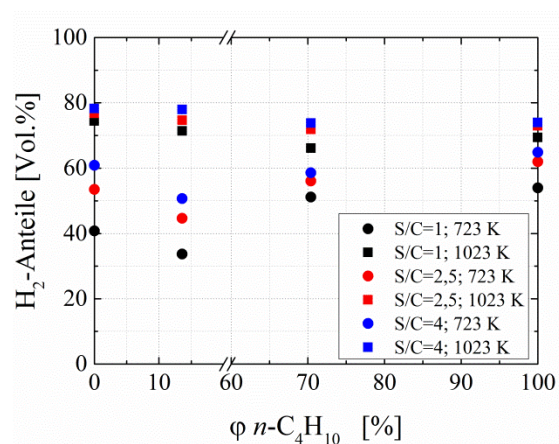
a)



b)

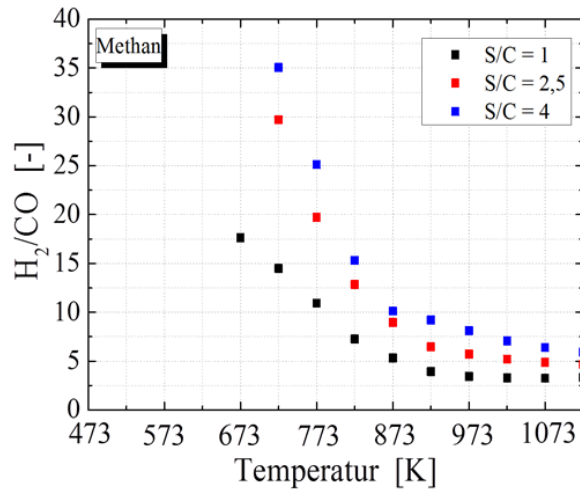


c)

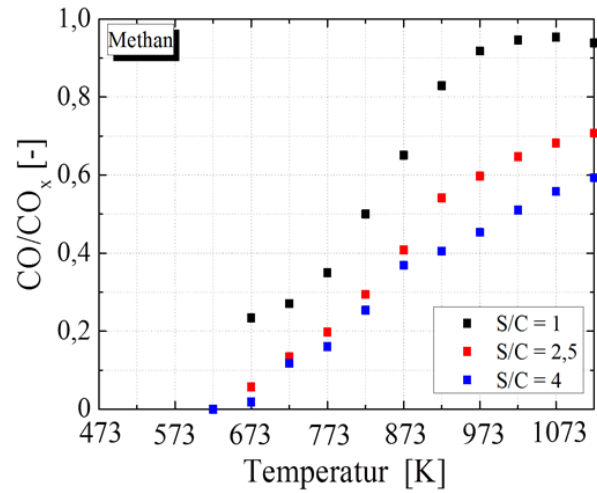


**Abbildung A2-8:** Darstellung des Einflusses höherer Alkanenanteile bei der Dampfpreformierung am Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator auf die H<sub>2</sub>-Anteile für **a)** Ethan/Methan-, **b)** Propan/Methan- und **c)** *n*-Butan/Methan-Gemische bei unterschiedlichen S/C-Verhältnissen und Temperaturen von 723 K und 1023 K.

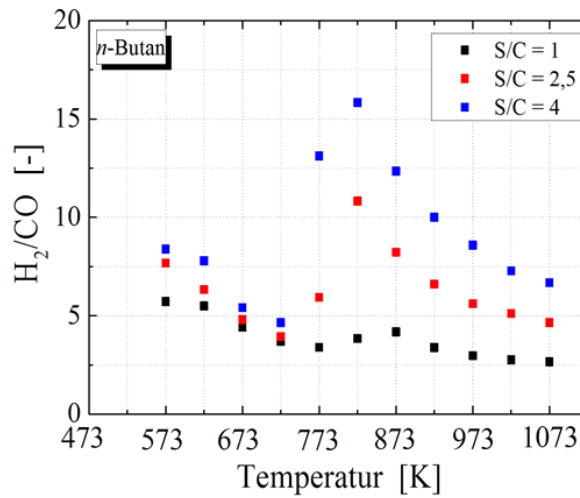
a)



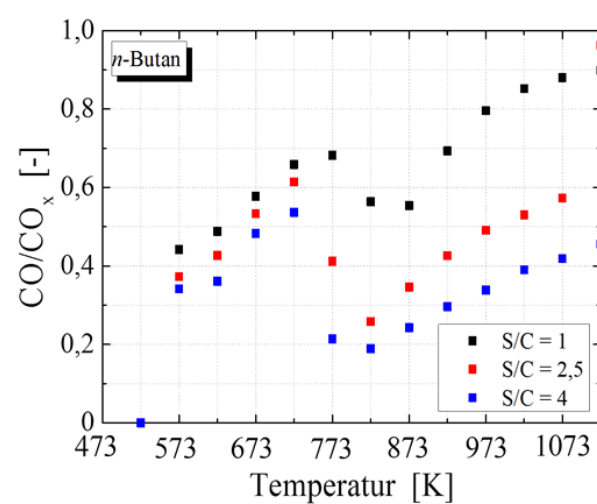
b)



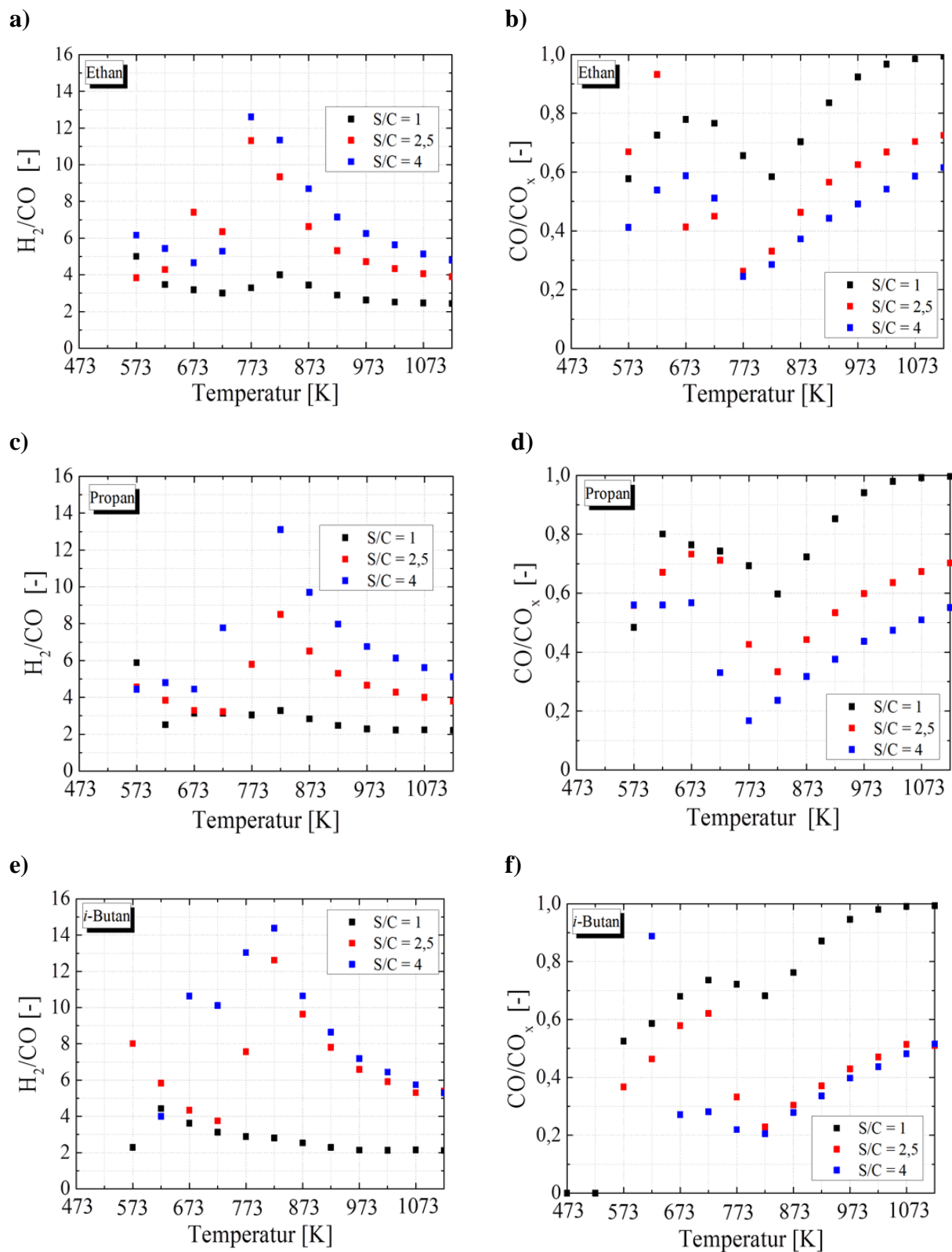
c)



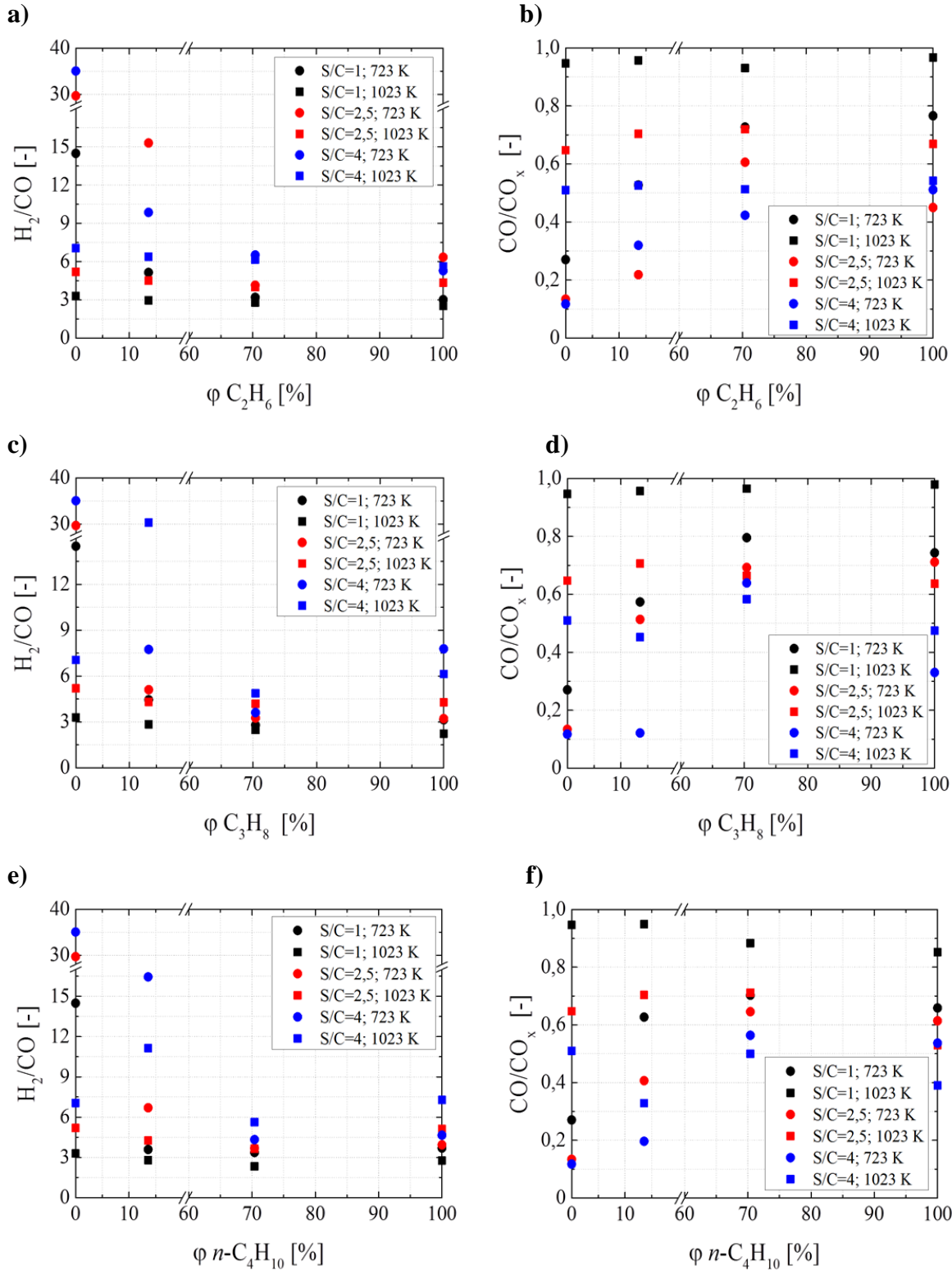
d)



**Abbildung A2-9:** Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die erzielbaren  $H_2/CO$  und  $CO/CO_x$ -Verhältnisse bei der Dampfreformierung am  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator von a) und b) Methan; c) und d) n-Butan.



**Abbildung A2-10:** Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die erzielbaren H<sub>2</sub>/CO und CO/CO<sub>x</sub>-Verhältnisse bei der Dampfreformierung am Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator von a) und b) Ethan; c) und d) Propan; e) und f) *i*-Butan.



**Abbildung A2-11:** Einfluss höherer Alkananteile auf die erzielbaren  $H_2/CO$  und  $CO/CO_x$ -Verhältnisse bei L-T (723 K) und H-T (1023 K) und S/C-Verhältnissen von 1; 2,5 und 4 bei der Dampfreformierung am  $Rh/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator für a) und b) Ethan/Methan-, c) und d) Propan/Methan- e) und f) *n*-Butan/Methan-Gemische.



---

## Literaturverzeichnis

1. Update HWWI. *Die Bedeutung von Erdgas als Energieträger der Zukunft*. Oktober 2007; Available from: [http://www.hwwi.org/uploads/tx\\_wilpubdb/HWWI\\_Update\\_09.07.pdf](http://www.hwwi.org/uploads/tx_wilpubdb/HWWI_Update_09.07.pdf).
2. British Petroleum (BP). „*Statistical Review of World Energy*“. Juni 2012; Available from: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
3. Kopylov, Y.P., et al., *Light hydrocarbon feedstock for petrochemical industry (review)*. Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1990. **30**(2): p. 116-130.
4. Aasberg-Petersen, K., et al., *Natural gas to synthesis gas – catalysts and catalytic processes*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2011. **3**(2): p. 423-459.
5. Schödel, N., *Industrial hydrogen and syngas production - state of the art & new developments*. Erdöl Erdgas Kohle, 2016. **132**(2): p. 70-75.
6. Wood, D.A., C. Nwaoha, and B.F. Towler, *Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012. **9**: p. 196-208.
7. Mazyan, W., et al., *Market and technology assessment of natural gas processing: a review*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016.
8. Buonomenna, M.G., *Membrane processes for a sustainable industrial growth*. RSC Advances, 2013. **3**(17): p. 5694-5740.
9. George, G., et al., *Polymer membranes for acid gas removal from natural gas*. Sep. Purif. Technol., 2016. **158**: p. 333-356.
10. Zhang, Y., et al., *Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **12**: p. 84-107.
11. Scholes, C.A., G.W. Stevens, and S.E. Kentish, *Membrane gas separation applications in natural gas processing*. Fuel, 2012. **96**(0): p. 15-28.
12. Baker, R.W., *Future directions of membrane gas separation technology*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**(6): p. 1393-1411.
13. Brinkmann, T., J. Wind, and K. Ohlrogge, *Membranverfahren in der Erdgasaufbereitung*. Chem. Ing. Tech., 2003. **75**(11): p. 1607-1611.
14. Wolf, M., T. Anderbrügge, and H. Kaesler, *Bestimmung des potentiellen Kohlenwasserstoff-Kondensatgehalts in Erdgasen - Erfahrungsbericht*. GWF-Gas/Erdgas, April 2009: p. 186-193.
15. Kidnay, A.J. and W.R. Parrish, *Fundamentals of natural gas processing*. 2006: CRC Press.
16. Hochgesand, G., *Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Natur- und Synthesegasen*. Chem. Ing. Tech., 1968. **40**(9-10): p. 432-440.
17. Kohl, A.L. and R.B. Nielsen, *Gas purification (Fifth Edition)*. 1997, Houston: Gulf Professional Publishing.
18. Jones, D.S.J.S., *Refinery gas treating processes*, in *Handbook of Petroleum Processing*, D.S.J.S. Jones and P.R. Pujadó, Editors. 2006, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 417-446.
19. Riediger, B., *Das Entfernen von Begleitstoffen durch Absorption, Adsorption, Chemikalien oder elektrische Felder*, in *Die Verarbeitung des Erdöles*. 1971, Springer Berlin Heidelberg. p. 617-695.
20. Baker, R.W. and K. Lokhandwala, *Natural gas processing with membranes: An overview*. Ind. Eng. Chem. Res., 2008. **47**: p. 2109-2121.

21. Paymooni, K., et al., *Enhancement in triethylene glycol (TEG) purity via hydrocarbon solvent injection to a TEG + water system in a batch distillation column*. Energy Fuels, 2011. **25**(11): p. 5126-5137.
22. Saidi, M., M. Parhoudeh, and M.R. Rahimpour, *Mitigation of BTEX emission from gas dehydration unit by application of Drizo process: A case study in Farashband gas processing plant; Iran*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014. **19**: p. 32-45.
23. Mokhatab, S., W.A. Poe, and J.G. Speight, *Handbook of natural gas transmission and processing (Third Edition)* 2006, Burlington: Gulf Professional Publishing.
24. Arnold, K. and M. Stewart, *Chapter 9 - Gas processing\**, in *Surface Production Operations: Design of Gas-Handling Systems and Facilities (Second Edition)*. 1999, Gulf Professional Publishing: Woburn. p. 241-252.
25. Díaz Rincón, M., C. Jiménez-Junca, and C. Roa Duarte, *A novel absorption process for small-scale natural gas dew point control and dehydration*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016. **29**: p. 264-274.
26. Sircar, S., *Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**(16): p. 5435-5448.
27. Tagliabue, M., et al., *Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay*. Chem. Eng. J. (Lausanne), 2009. **155**(3): p. 553-566.
28. Gandhidasan, P., A.A. Al-Farayedhi, and A.A. Al-Mubarak, *Dehydration of natural gas using solid desiccants*. Energy, 2001. **26**(9): p. 855-868.
29. Rufford, T.E., et al., *The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. **94-95**: p. 123-154.
30. Sircar, S., *Pressure swing adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**(6): p. 1389-1392.
31. Cavenati, S., C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption*. Energy Fuels, 2006. **20**(6): p. 2648-2659.
32. Xiao, P., et al., *Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption*. Adsorption, 2008. **14**(4): p. 575-582.
33. Ko, D., R. Siriwardane, and L.T. Biegler, *Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO<sub>2</sub> sequestration*. Ind. Eng. Chem. Res., 2003. **42**(2): p. 339-348.
34. Chue, K.T., et al., *Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995. **34**(2): p. 591-598.
35. Dong, F., et al., *The Petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: exemplification by separating a mixture of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>*. Sep. Purif. Technol., 1999. **16**(2): p. 159-166.
36. Dong, F., et al., *A new PSA process as an extension of the Petlyuk distillation concept*. Sep. Purif. Technol., 1999. **15**(1): p. 31-40.
37. Michael Mitariten, P.E. and W. Lind, *The Sorbead™ quick-cycle process for simultaneous removal of water, heavy hydrocarbons and mercaptans from natural gas*. Presented at the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 2007.
38. Rajani, J. *Treating technologies of shell global solutions for natural gas and refinery gas streams*. in *Research Institute of Petroleum Industry Congress*. 2004.
39. von Linde, C., *Oxygen extraction using fractionated evaporation of liquid air*. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1902. **46**(2): p. 1173-1176.



- 
40. Kelley, B.T., et al., *Controlled Freeze Zone™ for developing sour gas reserves*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 824-829.
  41. Hart, A. and N. Gnanendran, *Cryogenic CO<sub>2</sub> capture in natural gas*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 697-706.
  42. Hampton, P., et al., *Liquid-liquid separation technology*. Oil Gas J., 2001: p. 4.
  43. Baker, R.W., *Gas separation*, in *Membrane Technology and Applications*. 2004, John Wiley & Sons, Ltd. p. 301-353.
  44. Bernardo, P. and E. Drioli, *Membrane gas separation progresses for process intensification strategy in the petrochemical industry*. Pet. Chem., 2010. **50**(4): p. 271-282.
  45. Bernardo, P., E. Drioli, and G. Golemme, *Membrane gas separation: A review/state of the art*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. **48**(10): p. 4638-4663.
  46. Ohlrogge, K. and T. Brinkmann, *Natural gas cleanup by means of membranes*. Ann. N. Y. Acad. Sci., 2003. **984**(1): p. 306-317.
  47. Ohlrogge, K., et al., *Membranverfahren zur Abtrennung organischer Dämpfe in der chemischen und petrochemischen Industrie*. Chem. Ing. Tech., 2005. **77**(5): p. 527-537.
  48. Koros, W.J., Y.H. Ma, and T. Shimidzu, *Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure & Appl. Chem., 1996. **68**(7): p. 1479-1489.
  49. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 1996, Dordrecht: Springer Netherlands.
  50. Melin, T. and R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3rd ed. VDI-Buch. 2007, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
  51. Brüschke, H. and T. Melin, *Membrantechnik*, in *Fluidverfahrenstechnik*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 495-580.
  52. Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & Appl. Chem. , 1985. **57**(4): p. 603-619.
  53. Budd, P.M., et al., *Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials*. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.), 2004(2): p. 230-231.
  54. Budd, P.M., et al., *Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 2004. **16**(5): p. 456-459.
  55. Budd, P.M., et al., *Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity*. J. Membr. Sci., 2005. **251**(1-2): p. 263-269.
  56. Matsuura, T., *Synthetic membranes and membrane separation processes*. 1993: CRC press.
  57. Hsieh, H.P., *Physical, chemical and surface properties of inorganic membranes*, in *Membrane Science and Technology*, H.P. Hsieh, Editor. 1996, Elsevier. p. 93-147.
  58. Saracco, G. and V. Specchia, *Catalytic inorganic-membrane reactors: present experience and future opportunities*. Catalysis Reviews, 1994. **36**(2): p. 305-384.
  59. Peinemann, K.-V. and S. Pereira Nunes, *Polymermembranen*, in *Membranen*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-21.
  60. Graham, T., *On the absorption and dialytic separation of gases by colloid Septa*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1866. **156**: p. 399-439.
  61. Paul, D.R., *The Solution-Diffusion model for swollen membranes*. Separation & Purification Reviews, 1976. **5**(1): p. 33-50.

62. Wijmans, J.G. and R.W. Baker, *The solution-diffusion model: a review*. J. Membr. Sci., 1995. **107**(1-2): p. 1-21.
63. Ghosal, K. and B.D. Freeman, *Gas separation using polymer membranes: An overview*. Polym. Adv. Technol., 1994. **5**(11): p. 673-697.
64. Ismail, A.F., K.C. Khulbe, and T. Matsuura, *Gas separation membrane materials and structures*, in *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. 2015, Springer International Publishing: Cham. p. 37-192.
65. Burggraaf, A.J., *Transport and separation properties of membranes with gases and vapours*, in *Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf and L. Cot, Editors. 1996, Elsevier. p. 331-433.
66. Keizer, K., R.J.R. Uhlhorn, and T.J. Burggraaf, *Gas separation using inorganic membranes*, in *Membrane Science and Technology*, D.N. Richard and S.A. Stern, Editors. 1995, Elsevier. p. 553-588.
67. Kikkinides, E.S., M.E. Kainourgiakis, and N.K. Kanellopoulos, *Simulation of gas transport in a "network of micropores". The effect of pore structure on transport properties*, in *Membrane Science and Technology*, N.K. Kanellopoulos, Editor. 2000, Elsevier. p. 297-322.
68. Keizer, K., et al., *Gas separation mechanisms in microporous modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes*. J. Membr. Sci., 1988. **39**(3): p. 285-300.
69. Keil, F., *Theoretische Grundlagen*, in *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. 1999, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 5-149.
70. Ferreira, A.F.P., et al., *Membrane processes*, in *Nanoporous materials: Advanced techniques for characterization, modeling, and processing*, N. Kanellopoulos, Editor. 2011, CRC Press p. 387-421.
71. Koros, W.J. and R. Mahajan, *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?* J. Membr. Sci., 2000. **175**(2): p. 181-196.
72. Baker, R.W. and B.T. Low, *Gas separation membrane materials: A perspective*. Macromolecules, 2014. **47**(20): p. 6999-7013.
73. Sanders, D.F., et al., *Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review*. Polymer, 2013. **54**(18): p. 4729-4761.
74. Robeson, L.M., *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*. J. Membr. Sci., 1991. **62**(2): p. 165-185.
75. Kraume, M. and T. Peters, *Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren*. Chem. Ing. Tech., 2005. **77**(5): p. 473-485.
76. Wind, J.D., D.R. Paul, and W.J. Koros, *Natural gas permeation in polyimide membranes*. J. Membr. Sci., 2004. **228**(2): p. 227-236.
77. Kim, S. and Y.M. Lee, *High performance polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013. **2**(2): p. 238-244.
78. Adewole, J.K., et al., *Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **17**: p. 46-65.
79. Sridhar, S., B. Smitha, and T.M. Aminabhavi, *Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review*. Separation & Purification Reviews, 2007. **36**(2): p. 113-174.
80. Xiao, Y., et al., *The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO<sub>2</sub> removal from natural gas—A review*. Prog. Polym. Sci., 2009. **34**(6): p. 561-580.

81. Bhide, B.D., A. Voskericyan, and S.A. Stern, *Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas*. J. Membr. Sci., 1998. **140**(1): p. 27-49.
82. Baker, R.W. and J.G. Wijmans, *Membrane separation of organic vapor streams*, in *Polymeric Gas Separation Membranes*, D.R. Paul and Y.P. Yampolskii, Editors. 2000, CRC Press: Boca Raton, FL,.
83. Schultz, J. and K.V. Peinemann, *Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane*. J. Membr. Sci., 1996. **110**(1): p. 37-45.
84. Raharjo, R.D., et al., *Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane)*. J. Membr. Sci., 2007. **306**(1-2): p. 75-92.
85. Grinevich, Y., et al., *Membrane separation of gaseous C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkanes*. Pet. Chem., 2011. **51**(8): p. 585-594.
86. Raharjo, R.D., et al., *Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeability and diffusivity in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)*. Polymer, 2007. **48**(25): p. 7329-7344.
87. Masuda, T., et al., *Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability*. J. Am. Chem. Soc., 1983. **105**(25): p. 7473-7474.
88. Vopička, O., M.G. De Angelis, and G.C. Sarti, *Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: I. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures sorption in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)*. J. Membr. Sci., 2014. **449**: p. 97-108.
89. Grinevich, Y., et al., *Solubility controlled permeation of hydrocarbons in novel highly permeable polymers*. J. Membr. Sci., 2011. **378**(1-2): p. 250-256.
90. Yampolskii, Y., et al., *Solubility controlled permeation of hydrocarbons: New membrane materials and results*. J. Membr. Sci., 2014. **453**(0): p. 532-545.
91. Kapteijn, F., et al., *Permeation and separation behaviour of a silicalite-1 membrane*. Catal. Today, 1995. **25**: p. 213-218.
92. Moscou, L., *The Zeolite Scene*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, E.M.F. H. van Bekkum and J.C. Jansen, Editors. 1991, Elsevier. p. 1-12.
93. Cundy, C.S. and P.A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 2003. **103**(3): p. 663-702.
94. Puppe, L. and W. Büchner, *Zeolithe — Strukturen, Synthesen, Anwendungen*. Naturwissenschaften, 1984. **71**(4): p. 192-198.
95. Schwochow, F. and L. Puppe, *Zeolithe – Herstellung, Struktur, Anwendung*. Angew. Chem., 1975. **87**(18): p. 659-667.
96. Loewenstein, W., *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. Am. Mineral., 1954. **39**: p. 92.
97. Barrer, R.M., *Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites*. Pure Appl. Chem., 1979. **51**(5): p. 1091-1100.
98. Baerlocher, C., L.B. McCusker, and D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. 6th ed. 2007, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
99. Corma, A., *Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 1995. **95**(3): p. no-no.
100. Corma, A., *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 1997. **97**(6): p. 2373-2420.
101. Corma, A., *State of the art and future challenges of zeolites as catalysts*. J. Catal., 2003. **216**(1-2): p. 298-312.

102. Davis, R.J., *New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports*. J. Catal., 2003. **216**(1–2): p. 396-405.
103. Degnan, T.F., *Applications of zeolites in petroleum refining*. Top. Catal., 2000. **13**(4): p. 349-356.
104. Choudary, N.V. and B.L. Newalkar, *Use of zeolites in petroleum refining and petrochemical processes: recent advances*. J. Porous Mater., 2010. **18**(6): p. 685-692.
105. Kulprathipanja, S., *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. 2010: Wiley-VCH.
106. Ackley, M.W., S.U. Rege, and H. Saxena, *Application of natural zeolites in the purification and separation of gases*. Microporous Mesoporous Mater., 2003. **61**(1–3): p. 25-42.
107. Jasra, R.V., N.V. Choudary, and S.G.T. Bhat, *Separation of gases by pressure swing*. Sep. Sci. Technol., 1991. **26**(7): p. 885-930.
108. Wang, S. and Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chem. Eng. J. (Lausanne), 2010. **156**(1): p. 11-24.
109. Tsikoyiannis, J.G. and W.O. Haag, *Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane*. Zeolites, 1992. **12**(2): p. 126-130.
110. Tavoraro, A. and E. Drioli, *Zeolite Membranes*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 1999. **11**(12): p. 975-996.
111. Caro, J., et al., *Zeolite membranes - State of their development and perspective*. Microporous Mesoporous Mater., 2000. **38**(1): p. 3-24.
112. Bowen, T.C., R.D. Noble, and J.L. Falconer, *Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes*. J. Membr. Sci., 2004. **245**(1–2): p. 1-33.
113. Snyder, M.A. and M. Tsapatsis, *Hierarchical Nanomanufacturing: From Shaped Zeolite Nanoparticles to High-Performance Separation Membranes*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(40): p. 7560-7573.
114. Caro, J. and M. Noack, *Zeolite membranes - Recent developments and progress*. Microporous Mesoporous Mater., 2008. **115**(3): p. 215-233.
115. Caro, J., M. Noack, and P. Kölsch, *Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical applications*. Adsorption, 2005. **11**(3-4): p. 215-227.
116. Gascon, J., et al., *Practical approach to zeolitic membranes and coatings: State of the art, opportunities, barriers, and future perspectives*. Chem. Mater., 2012. **24**(15): p. 2829-2844.
117. Fedosov, D.A., et al., *Zeolite membranes: Synthesis, properties, and application*. Pet. Chem., 2012. **51**(8): p. 657-667.
118. Rangnekar, N., et al., *Zeolite membranes - A review and comparison with MOFs*. Chem. Soc. Rev., 2015. **44**(20): p. 7128-7154.
119. Feng, C., et al., *Recent Progress in zeolite/zeotype membranes*. Journal of Membrane Science and Research, 2015. **1**(2): p. 49-72.
120. Caro, J., *Neue nanoporöse Molekularsiebmembranen: Zeolithe contra MOFs – Gewinner und Verlierer*. Chem. Ing. Tech., 2010. **82**(6): p. 837-847.
121. Morigami, Y., et al., *The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane*. Sep. Purif. Technol., 2001. **25**(1–3): p. 251-260.
122. Sato, K. and T. Nakane, *A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane*. J. Membr. Sci., 2007. **301**(1–2): p. 151-161.
123. Sato, K., K. Sugimoto, and T. Nakane, *Mass-production of tubular NaY zeolite membranes for industrial purpose and their application to ethanol dehydration by vapor permeation*. J. Membr. Sci., 2008. **319**(1–2): p. 244-255.

- 
124. Sato, K., K. Sugimoto, and T. Nakane, *Synthesis of industrial scale NaY zeolite membranes and ethanol permeating performance in pervaporation and vapor permeation up to 130 °C and 570 kPa*. J. Membr. Sci., 2008. **310**(1–2): p. 161-173.
  125. Kosinov, N., et al., *Recent developments in zeolite membranes for gas separation*. J. Membr. Sci., 2016. **499**: p. 65-79.
  126. Hasegawa, Y., et al., *Separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> systems using ion-exchanged FAU-type zeolite membranes with different Si/Al ratios*. Korean J. Chem. Eng., 2002. **19**(2): p. 309-313.
  127. Kusakabe, K., et al., *Gas permeation properties of ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes*. AIChE J., 1999. **45**(6): p. 1220-1226.
  128. Kusakabe, K., T. Kuroda, and S. Morooka, *Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tubes*. J. Membr. Sci., 1998. **148**(1): p. 13-23.
  129. Huang, A., N. Wang, and J. Caro, *Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports*. J. Membr. Sci., 2012. **389**: p. 272-279.
  130. Nair, S., et al., *Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth*. Microporous Mesoporous Mater., 2001. **48**(1–3): p. 219-228.
  131. Jeong, B.-H., et al., *Permeation of binary mixtures of benzene and saturated C<sub>4</sub>–C<sub>7</sub> hydrocarbons through an FAU-type zeolite membrane*. J. Membr. Sci., 2003. **213**(1–2): p. 115-124.
  132. Nikolakis, V., et al., *Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures*. J. Membr. Sci., 2001. **184**(2): p. 209-219.
  133. Caro, J., D. Albrecht, and M. Noack, *Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation?* Sep. Purif. Technol., 2009. **66**(1): p. 143-147.
  134. Tomita, T., K. Nakayama, and H. Sakai, *Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane*. Microporous Mesoporous Mater., 2004. **68**(1–3): p. 71-75.
  135. Himeno, S., et al., *Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. **46**(21): p. 6989-6997.
  136. Himeno, S., et al., *Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite*. Microporous Mesoporous Mater., 2007. **98**(1–3): p. 62-69.
  137. Kanezashi, M., et al., *Gas permeation through DDR-type zeolite membranes at high temperatures*. AIChE J., 2008. **54**(6): p. 1478-1486.
  138. van den Bergh, J., et al., *Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane*. J. Membr. Sci., 2008. **316**(1–2): p. 35-45.
  139. Cui, Y., H. Kita, and K.-i. Okamoto, *Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane*. J. Mater. Chem., 2004. **14**(5): p. 924-932.
  140. Mirfendereski, S.M., et al., *CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation through T-type zeolite membranes: Effect of synthesis parameters and feed pressure*. Sep. Purif. Technol., 2008. **61**(3): p. 317-323.
  141. Xu, X., et al., *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane*. Microporous Mesoporous Mater., 2004. **75**(3): p. 173-181.

142. Kosinov, N., et al., *High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO<sub>2</sub> separation*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(32): p. 13083-13092.
143. van Koningsveld, H., H. van Bekkum, and J.C. Jansen, *On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy*. Acta Crystallographica Section B, 1987. **43**(2): p. 127-132.
144. Yan, Y., M.E. Davis, and G.R. Gavalas, *Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in-situ crystallization on porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995. **34**(5): p. 1652-1661.
145. Lin, X., et al., *Synthesis of silicalite tubular membranes by in situ crystallization*. AIChE J., 2003. **49**(1): p. 237-247.
146. Wang, Z. and Y. Yan, *Controlling crystal orientation in zeolite MFI thin films by direct in situ crystallization*. Chem. Mater., 2001. **13**(3): p. 1101-1107.
147. Wang, Z. and Y. Yan, *Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization*. Microporous Mesoporous Mater., 2001. **48**(1-3): p. 229-238.
148. Zhang, F.-Z., M. Fuji, and M. Takahashi, *In situ growth of continuous b-oriented MFI zeolite membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates precoated with a mesoporous silica sublayer*. Chem. Mater., 2005. **17**(5): p. 1167-1173.
149. Hedlund, J., et al., *High-flux MFI membranes*. Microporous Mesoporous Mater., 2002. **52**(3): p. 179-189.
150. Xomeritakis, G., et al., *Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**(15-16): p. 3521-3531.
151. Bernal, M.P., G. Xomeritakis, and M. Tsapatsis, *Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth*. Catal. Today, 2001. **67**(1-3): p. 101-107.
152. Wohlrab, S., et al., *On the performance of customized MFI membranes for the separation of n-butane from methane*. J. Membr. Sci., 2011. **369**(1-2): p. 96-104.
153. Pan, M. and Y.S. Lin, *Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes*. Microporous Mesoporous Mater., 2001. **43**(3): p. 319-327.
154. Miachon, S., et al., *Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Preparation and morphological characterisation*. J. Membr. Sci., 2006. **281**(1-2): p. 228-238.
155. Peng, Y., et al., *Preparation of zeolite MFI membranes on defective macroporous alumina supports by a novel wetting-rubbing seeding method: Role of wetting agent*. J. Membr. Sci., 2013. **444**: p. 60-69.
156. Lovallo, M.C., A. Gouzinis, and M. Tsapatsis, *Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth*. AIChE J., 1998. **44**(8): p. 1903-1913.
157. Lai, Z., M. Tsapatsis, and J.P. Nicolich, *Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers*. Adv. Funct. Mater., 2004. **14**(7): p. 716-729.
158. Choi, J., et al., *Uniformly a-oriented MFI zeolite films by secondary growth*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(7): p. 1154-1158.
159. Liu, Y., Y. Li, and W. Yang, *Fabrication of highly b-oriented MFI film with molecular sieving properties by controlled in-plane secondary growth*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(6): p. 1768-1769.
160. Pham, T.C.T., H.S. Kim, and K.B. Yoon, *Growth of uniformly oriented silica MFI and BEA zeolite films on substrates*. Science, 2011. **334**(6062): p. 1533-1538.
161. Li, Y. and W. Yang, *Microwave synthesis of zeolite membranes: A review*. J. Membr. Sci., 2008. **316**(1-2): p. 3-17.

- 
162. Liu, Y., et al., *Suppression of twins in b-oriented MFI molecular sieve films under microwave irradiation*. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.), 2012. **48**(54): p. 6782-6784.
163. Li, X., Y. Yan, and Z. Wang, *Continuity control of b-oriented MFI zeolite films by microwave synthesis*. Ind. Eng. Chem. Res., 2010. **49**(12): p. 5933-5938.
164. Xu, W., et al., *A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990(10): p. 755-756.
165. Matsufuji, T., et al., *Separation of butane and xylene isomers with MFI-type zeolitic membrane synthesized by a vapor-phase transport method*. J. Membr. Sci., 2000. **178**(1-2): p. 25-34.
166. Kikuchi, E., et al., *Synthesis of a zeolitic thin layer by a vapor-phase transport method: appearance of a preferential orientation of MFI zeolite*. Microporous Materials, 1997. **11**(3-4): p. 107-116.
167. Maghsoudi, H., *Defects of zeolite membranes: Characterization, modification and post-treatment techniques*. Separation & Purification Reviews, 2016. **45**(3): p. 169-192.
168. Yuan, W., Y.S. Lin, and W. Yang, *Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**(15): p. 4776-4777.
169. Gump, C.J., et al., *Aromatic permeation through crystalline molecular sieve membranes*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**(2): p. 565-577.
170. Xomeritakis, G., Z. Lai, and M. Tsapatsis, *Separation of xylene isomer vapors with oriented MFI membranes made by seeded growth*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**(2): p. 544-552.
171. Bakker, W.J.W., et al., *Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane*. J. Membr. Sci., 1996. **117**: p. 57-78.
172. Keizer, K., et al., *Two component permeation through thin zeolite MFI membranes*. J. Membr. Sci., 1998. **147**(2): p. 159-172.
173. Kusakabe, K., et al., *Preparation of MFI-Type zeolite membranes and their use in separating n-Butane and i-Butane*. Journal of chemical engineering of Japan, 1997. **30**(1): p. 72-78.
174. Coronas, J., J.L. Falconer, and R.D. Noble, *Characterization and permeation properties of ZSM-5 tubular membranes*. AIChE J., 1997. **43**(7): p. 1797-1812.
175. van de Graaf, J.M., et al., *Effect of operating conditions and membrane quality on the separation performance of composite silicalite-1 membranes*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**(10): p. 4071-4083.
176. Gump, C.J., et al., *Experimental configuration and adsorption effects on the permeation of C<sub>4</sub> isomers through ZSM-5 zeolite membranes*. J. Membr. Sci., 2000. **173**(1): p. 35-52.
177. Mori, N. and T. Tomita, *Separation of n-butane/iso-butane by self-supporting MFI membranes with various SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Microporous Mesoporous Mater., 2008. **112**(1-3): p. 88-96.
178. Krishna, R. and J.M. van Baten, *Diffusion of hydrocarbon mixtures in MFI zeolite: Influence of intersection blocking*. Chem. Eng. J. (Lausanne), 2008. **140**(1-3): p. 614-620.
179. Gora, L., et al., *Highly reproducible high-flux silicalite-1 membranes: optimization of silicalite-1 membrane preparation*. Sep. Purif. Technol., 2001. **22-23**: p. 223-229.
180. Nishiyama, N., et al., *Evaluation of reproducible high flux silicalite-1 membranes: gas permeation and separation characterization*. Sep. Purif. Technol., 2001. **22-23**: p. 295-307.

181. Chmelik, C., et al., *Diffusion of n-butane/iso-butane mixtures in silicalite-1 investigated using infrared (IR) microscopy*. Microporous Mesoporous Mater., 2009. **125**(1–2): p. 11–16.
182. Fernandez, M., et al., *Mixture diffusion in zeolites studied by MAS PFG NMR and molecular simulation*. Microporous Mesoporous Mater., 2007. **105**(1–2): p. 124–131.
183. Krishna, R. and L.J.P. van den Broeke, *The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes*. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1995. **57**(2): p. 155–162.
184. Jiang, M., et al., *Diffusion of n-butane, isobutane and ethane in a MFI-zeolite membrane investigated by gas permeation and ZLC measurements*. Sep. Purif. Technol., 2001. **25**(1–3): p. 287–295.
185. Jiang, M. and M. Eić, *Transport properties of ethane, butanes and their binary mixtures in MFI-type zeolite and zeolite-membrane samples*. Adsorption, 2003. **9**(3): p. 225–234.
186. Coronas, J. and J. Santamaría, *Separations using zeolite membranes*. Separation & Purification Reviews, 1999. **28**(2): p. 127–177.
187. Bakker, W.J.W., et al., *Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-1 membrane*. AIChE J., 1997. **43**(9): p. 2203–2214.
188. Funke, H.H., et al., *Separations of cyclic, branched, and linear hydrocarbon mixtures through silicalite membranes*. Ind. Eng. Chem. Res., 1997. **36**(1): p. 137–143.
189. Barrer, R.M., *Porous crystal membranes*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1990. **86**(7): p. 1123–1130.
190. Jörg, K., V. Sergey, and M.A. Scott, *Diffusion in zeolites*, in *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2003, CRC Press.
191. Kärger, J. and D.M. Ruthven, *Diffusion in zeolites*. 1992, New York: Wiley.
192. Reed, D.A. and G. Ehrlich, *Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics*. Surf. Sci., 1981. **102**(2): p. 588–609.
193. Riekert, L., *Rates of sorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites*. AIChE J., 1971. **17**(2): p. 446–454.
194. Keil, F.J., R. Krishna, and M.O. Coppens, *Modeling of diffusion in zeolites*. Rev. Chem. Eng., 2000. **16**(2): p. 71–197.
195. Krishna, R., *Describing the diffusion of guest molecules inside porous structures*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**(46): p. 19756–19781.
196. Sun, M.S., et al., *Adsorption Equilibria of C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> Alkanes, CO<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub> on Silicalite*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(8): p. 1466–1473.
197. Sun, M.S., O. Talu, and D.B. Shah, *Adsorption Equilibria of C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> Normal Alkanes in Silicalite Crystals*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(43): p. 17276–17280.
198. Zhu, W., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Equilibrium adsorption of light alkanes in silicalite-1 by the inertial microbalance technique*. Adsorption, 2000. **6**(2): p. 159–167.
199. Abdul-Rehman, H.B., M.A. Hasanain, and K.F. Loughlin, *Quaternary, ternary, binary, and pure component sorption on zeolites. 1. Light alkanes on Linde S-115 silicalite at moderate to high pressures*. Ind. Eng. Chem. Res., 1990. **29**(7): p. 1525–1535.
200. Dunne, J.A., et al., *Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 3. Mixtures of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in silicalite and mixtures of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in NaX*. Langmuir, 1997. **13**(16): p. 4333–4341.
201. Vlugt, T.J.H., R. Krishna, and B. Smit, *Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(7): p. 1102–1118.



- 
202. Talu, O., *Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments*. Adv. Colloid Interface Sci., 1998. **76–77**: p. 227-269.
203. Krishna, R. and D. Paschek, *Molecular simulations of adsorption and siting of light alkanes in silicalite-1*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001. **3**(3): p. 453-462.
204. Krishna, R., T.J.H. Vlucht, and B. Smit, *Influence of isotherm inflection on diffusion in silicalite*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**(12): p. 1751-1757.
205. Paschek, D. and R. Krishna, *Monte Carlo simulations of sorption and diffusion of isobutane in silicalite*. Chem. Phys. Lett., 2001. **342**(1-2): p. 148-154.
206. Macedonia, M.D. and E.J. Maginn, *Pure and binary component sorption equilibria of light hydrocarbons in the zeolite silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations*. Fluid Phase Equilib., 1999. **158–160**: p. 19-27.
207. Macedonia, M.D. and E.J. Maginn, *A biased grand canonical Monte Carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models*. Mol. Phys., 1999. **96**(9): p. 1375-1390.
208. Ashtekar, S., J. J. Hastings, and L. F. Gladden, *FT-Raman studies of single-component and binary adsorption in silicalite-1*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998. **94**(8): p. 1157-1161.
209. June, R.L., A.T. Bell, and D.N. Theodorou, *Prediction of low occupancy sorption of alkanes in silicalite*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(4): p. 1508-1516.
210. Smit, B., L. Daniel J. C. Loyens, and G. L. M. M. Verbist, *Simulation of adsorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites*. Faraday Discuss., 1997. **106**(0): p. 93-104.
211. Zhu, W., et al., *TEOM: A unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**(5): p. 1934-1942.
212. Millot, B., et al., *Adsorption of branched alkanes in silicalite-1: A temperature-programmed-equilibration study*. Langmuir, 1999. **15**(7): p. 2534-2539.
213. Zhu, W., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000. **2**(9): p. 1989-1995.
214. Krishna, R. and D. Paschek, *Separation of hydrocarbon mixtures using zeolite membranes: A modelling approach combining molecular simulations with the Maxwell-Stefan theory*. Sep. Purif. Technol., 2000. **21**(1-2): p. 111-136.
215. Du, Z., et al., *Molecular simulation of adsorption of short linear alkanes and their mixtures in silicalite*. AIChE J., 1998. **44**(8): p. 1756-1764.
216. Krishna, R. and R. Baur, *Modelling issues in zeolite based separation processes*. Sep. Purif. Technol., 2003. **33**(3): p. 213-254.
217. Xiao, J. and J. Wei, *Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites—I. Theory*. Chem. Eng. Sci., 1992. **47**(5): p. 1123-1141.
218. Kapteijn, F., et al., *Temperature- and occupancy-dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane*. Microporous Materials, 1994. **3**(3): p. 227-234.
219. Maginn, E.J., A.T. Bell, and D.N. Theodorou, *Transport diffusivity of methane in silicalite from equilibrium and nonequilibrium simulations*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(16): p. 4173-4181.
220. Skoulidas, A.I. and D.S. Sholl, *Transport Diffusivities of CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, He, Ne, Ar, Xe, and SF<sub>6</sub> in Silicalite from Atomistic Simulations*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(19): p. 5058-5067.

- 221. Skoulidas, A.I., D.S. Sholl, and R. Krishna, *Correlation Effects in Diffusion of CH<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub> Mixtures in MFI Zeolite. A Study Linking MD Simulations with the Maxwell–Stefan Formulation*. Langmuir, 2003. **19**(19): p. 7977-7988.
- 222. Burggraaf, A.J., et al., *Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes*. J. Membr. Sci., 1998. **144**(1–2): p. 77-86.
- 223. Burggraaf, A.J., *Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: Theory and analysis of experimental observations*. J. Membr. Sci., 1999. **155**(1): p. 45-65.
- 224. Vroon, Z.A.E.P., et al., *Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes*. J. Membr. Sci., 1996. **113**(2): p. 293-300.
- 225. Kapteijn, F., et al., *Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane: Application of the generalized Maxwell-Stefan equations*. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1995. **57**(2): p. 145-153.
- 226. van de Graaf, J.M., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Methodological and operational aspects of permeation measurements on silicalite-1 membranes*. J. Membr. Sci., 1998. **144**(1–2): p. 87-104.
- 227. Krishna, R., *Multicomponent surface diffusion of adsorbed species: a description based on the generalized Maxwell-Stefan equations*. Chem. Eng. Sci., 1990. **45**(7): p. 1779-1791.
- 228. Krishna, R., *A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes*. Gas Separation & Purification, 1993. **7**(2): p. 91-104.
- 229. Krishna, R. and J.A. Wesselingh, *Review article number 50 - The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. Chem. Eng. Sci., 1997. **52**(6): p. 861-911.
- 230. Chempath, S., R. Krishna, and R.Q. Snurr, *Nonequilibrium molecular dynamics simulations of diffusion of binary mixtures containing short n-alkanes in faujasite*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(35): p. 13481-13491.
- 231. van de Graaf, J.M., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Modeling permeation of binary mixtures through zeolite membranes*. AIChE J., 1999. **45**(3): p. 497-511.
- 232. Kapteijn, F., J.A. Moulijn, and R. Krishna, *The generalized Maxwell-Stefan model for diffusion in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings*. Chem. Eng. Sci., 2000. **55**(15): p. 2923-2930.
- 233. van den Broeke, L.J.P., *Simulation of diffusion in zeolitic structures*. AIChE J., 1995. **41**(11): p. 2399-2414.
- 234. van den Broeke, L.J.P., et al., *Binary permeation through a silicalite-1 membrane*. AIChE J., 1999. **45**(5): p. 976-985.
- 235. Levitt, D.G., *Dynamics of a single-file pore: Non-Fickian behavior*. Phys. Rev. A, 1973. **8**(6): p. 3050-3054.
- 236. Dong, J., Y.S. Lin, and W. Liu, *Multicomponent hydrogen/hydrocarbon separation by MFI-type zeolite membranes*. AIChE J., 2000. **46**(10): p. 1957-1966.
- 237. Arruebo, M., et al., *Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes*. Sep. Purif. Technol., 2001. **25**(1-3): p. 275-286.
- 238. Algeri, C., et al., *Permeation properties of a thin silicalite-1 (MFI) membrane*. J. Membr. Sci., 2003. **222**(1–2): p. 181-190.
- 239. Vroon, Z.A.E.P., et al., *Preparation and characterization of thin zeolite MFI membranes on porous supports*. J. Membr. Sci., 1998. **144**(1–2): p. 65-76.
- 240. Noack, M., et al., *Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **49**(1-3): p. 25-37.

- 
241. Noble, R.D. and J.L. Falconer, *Silicalite-1 zeolite composite membranes*. Catal. Today, 1995. **25**(3–4): p. 209-212.
242. Bai, C., et al., *Preparation and separation properties of silicalite composite membranes*. J. Membr. Sci., 1995. **105**(1–2): p. 79-87.
243. Kapteijn, F., J. van de Graaf, and J.A. Moulijn, *The Delft silicalite-1 membrane: Peculiar permeation and counter-intuitive separation phenomena*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 1998. **134**(1-3): p. 201-208.
244. Gavalas, G.R., *Zeolite membranes for gas and liquid separations*, in *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd. p. 307-336.
245. Gardner, T.Q., J.L. Falconer, and R.D. Noble, *Transient permeation of butanes through ZSM-5 and ZSM-11 zeolite membranes*. AIChE J., 2004. **50**(11): p. 2816-2834.
246. Gardner, T.Q., et al., *Analysis of transient permeation fluxes into and out of membranes for adsorption measurements*. Chem. Eng. Sci., 2003. **58**(10): p. 2103-2112.
247. Zhu, W., et al., *Role of adsorption in the permeation of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> through a silicalite-1 membrane*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**(2): p. 767-776.
248. Poshusta, J.C., R.D. Noble, and J.L. Falconer, *Temperature and pressure effects on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation through MFI zeolite membranes*. J. Membr. Sci., 1999. **160**(1): p. 115-125.
249. Geus, E.R., et al., *High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments* Microporous Materials, 1993. **1**(2): p. 131-147.
250. Noack, M., et al., *Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes*. Microporous Mesoporous Mater., 2005. **79**(1-3): p. 329-337.
251. Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use*. 1974, New York: John Wiley & Sons. 784.
252. Yang, M., et al., *The hindering effect of adsorbed components on the permeation of a non-adsorbing component through a microporous silicalite membrane: the potential barrier theory*. J. Membr. Sci., 1999. **156**(1): p. 1-9.
253. Vlugt, T.J.H. and B. Smit. *The BIBMAC simulation program for configurational-bias Monte Carlo Simulations*. 2000; Available from: <http://molsim.chem.uva.nl/bigmac>.
254. Vlugt, T.J.H., et al., *Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm*. Mol. Phys., 1998. **94**(4): p. 727-733.
255. Dubbeldam, D., et al., *United atom force field for alkanes in nanoporous materials*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(33): p. 12301-12313.
256. Krishna, R., S. Calero, and B. Smit, *Investigation of entropy effects during sorption of mixtures of alkanes in MFI zeolite*. Chem. Eng. J. (Lausanne), 2002. **88**(1–3): p. 81-94.
257. Krishna, R., B. Smit, and S. Calero, *Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites*. Chem. Soc. Rev., 2002. **31**(3): p. 185-194.
258. George, D.L. and E. Kelner, *Lessons learned from the API 14.1 gas sampling research project*. Southwest Research Institute, San Antonio, TX., 2006.
259. Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci., 1972. **27**(6): p. 1197-1203.
260. van den Broeke, L.J.P., et al., *Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane—I. Operating conditions*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**(2): p. 245-258.
261. van den Broeke, L.J.P., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane—II. Variable separation factor*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**(2): p. 259-269.

262. Neubauer, K., et al., *Abreicherung von Flüssiggas aus Erdgas mittels Zeolithmembranen*. Chem. Ing. Tech., 2013. **85**(5): p. 713-722.
263. Inzoli, I., J.-M. Simon, and S. Kjelstrup, *Surface adsorption isotherms and surface excess densities of n-butane in silicalite-1*. Langmuir, 2009. **25**(3): p. 1518-1525.
264. Inzoli, I., et al., *Transport coefficients of n-butane into and through the surface of silicalite-1 from non-equilibrium molecular dynamics study*. Microporous Mesoporous Mater., 2009. **125**(1-2): p. 112-125.
265. García-Pérez, E., et al., *External surface adsorption on silicalite-1 zeolite studied by molecular simulation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(31): p. 15355-15360.
266. Shah, D.B., S. Chokchai-Acha, and D.T. Hayhurst, *Measurements of transport rates of C<sub>4</sub> hydrocarbons across a single-crystal silicalite membrane*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993. **89**(16): p. 3161-3167.
267. Demontis, P., et al., *Molecular dynamics studies on zeolites. 4. Diffusion of methane in silicalite*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(10): p. 4329-4334.
268. Ramanan, H. and S.M. Auerbach, *Modeling jump diffusion in zeolites: I. Principles and methods*, in *Fluid Transport in Nanoporous Materials*, W.C. Conner and J. Fraissard, Editors. 2006, Springer Netherlands. p. 93-125.
269. Chandross, M., et al., *Dynamics of exchange at gas-zeolite interfaces I: Pure component n-butane and iso-butane*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(24): p. 5700-5712.
270. Wohlrab, S., C. Hecker, and U. Lubenau, *Gemeinsamer Schlussbericht: Silikalithschichten auf porösen keramischen Trägern – Membranen für die Aufbereitung von Erdgas und Erdölbegleitgas*. Forschungsvorhaben Nr.: 15329 BR, 2010.
271. Tsai, C.-Y., et al., *Dual-layer asymmetric microporous silica membranes*. J. Membr. Sci., 2000. **169**(2): p. 255-268.
272. Baliban, R.C., et al., *Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquids via Fischer-Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies*. Comput. Chem. Eng., 2012. **47**: p. 29-56.
273. Ross, J.R.H., et al., *The catalytic conversion of natural gas to useful products*. Catal. Today, 1996. **30**(1-3): p. 193-199.
274. Lunsford, J.H., *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century*. Catal. Today, 2000. **63**(2-4): p. 165-174.
275. Rostrup-Nielsen, J.R., *Syngas in perspective*. Catal. Today, 2002. **71**(3-4): p. 243-247.
276. Wender, I., *Reactions of synthesis gas*. Fuel Process. Technol., 1996. **48**(3): p. 189-297.
277. Rostrup-Nielsen, J.R., *Steam Reforming*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
278. Joensen, F. and J.R. Rostrup-Nielsen, *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*. J. Power Sources, 2002. **105**(2): p. 195-201.
279. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Nørskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming*, in *Adv. Catal.* 2002, Academic Press. p. 65-139.
280. Angeli, S.D., et al., *State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature*. Int. J. Hydrogen Energy, 2014. **39**(5): p. 1979-1997.
281. Liu, Z.-W., et al., *Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures*. J. Power Sources, 2002. **111**(2): p. 283-287.

- 
282. Michalkiewicz, B. and Z.C. Koren, *Zeolite membranes for hydrogen production from natural gas: state of the art*. J. Porous Mater., 2015. **22**(3): p. 635-646.
283. Avci, A.K., et al., *Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts*. Applied Catalysis A: General 258 2004. **258**: p. 235-240.
284. Wang, X. and R.J. Gorte, *Steam reforming of n-butane on Pd/ceria*. Catal. Lett., 2001. **73**(1): p. 15-19.
285. Igarashi, A., T. Ohtaka, and S. Motoki, *Low-temperature steam reforming of n-butane over Rh and Ru catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>*. Catal. Lett., 1992. **13**(3): p. 189-194.
286. Schädel, B.T., M. Duisberg, and O. Deutschmann, *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst*. Catal. Today, 2009. **142**(1-2): p. 42-51.
287. Angeli, S.D., F.G. Pilitsis, and A.A. Lemonidou, *Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation*. Catal. Today, 2015. **242**(0): p. 119-128.
288. Dragomirova, R. and S. Wohlrab, *Zeolite membranes in catalysis - From separate units to particle coatings*. Catalysts, 2015. **5**(4): p. 2161-2222.
289. Schädel, B.T., *Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung*, in *Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) 2008*: Universitätsverlag Karlsruhe, Karlsruhe.
290. Graf, P.O., et al., *Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia*. Applied Catalysis a-General, 2007. **332**(2): p. 310-317.
291. Hedlund, J., et al., *Permporometry analysis of zeolite membranes*. J. Membr. Sci., 2009. **345**(1-2): p. 276-287.
292. Korelskiy, D., et al., *Characterization of flow-through micropores in MFI membranes by permporometry*. J. Membr. Sci., 2012. **417-418**: p. 183-192.
293. Korelskiy, D., et al., *An experimental study of micropore defects in MFI membranes*. Microporous Mesoporous Mater., 2014. **186**: p. 194-200.
294. Clark, T.E., et al., *In situ determination of the adsorption characteristics of a zeolite membrane*. J. Membr. Sci., 2004. **230**(1-2): p. 91-98.
295. Yao, H.C., S. Japar, and M. Shelef, *Surface interactions in the system RhAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal., 1977. **50**(3): p. 407-418.
296. Seeburg, D., *Methanoxidation an Pd funktionalisierten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und NiO, Masterarbeit*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät* 2014, Universität Rostock.

---

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Radostina Dragomirova

Geburtsdatum: 17.09.1984

Geburtsort: Sofia, Bulgarien

## Hochschulausbildung:

04/2012 – 07/2016	Promotion am Leibniz Institut für Katalyse an der Universität Rostock
10/2011 – 03/2012	Forschungsstipendiatin des Kompetenznetzes „Verfahrenstechnik Pro3“ am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg
10/2010 – 09/2011	Universität für Chemische Technologie und Metallurgie, Sofia, Bulgarien Masterstudiengang „Verfahrenstechnik“ mit Schwerpunkt Wärme - und Stoffübertragung  Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg (Erasmus Stipendiatin) Anfertigung der Masterarbeit zum Thema „ <i>Synthese, Charakterisierung und Bewertung bifunktionaler Katalysatoren für die Direktsynthese von Ethen zu Propen</i> “ unter der Betreuung von Prof. Seidel-Morgenstern
09/2006 – 09/2010	Universität für Chemische Technologie und Metallurgie, Sofia, Bulgarien Bachelorstudiengang „Verfahrenstechnik“ mit Vertiefungsrichtung: Allgemeine Verfahrenstechnik  Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg (DAAD Stipendiatin) Anfertigung der Bachelorarbeit zum Thema „ <i>Experimentelle Studien zur Präparation, Charakterisierung und Bewertung mesoporös geträgerter Ni-Katalysatoren zur Direktsynthese von Propen</i> “ unter der Betreuung von Prof. Seidel-Morgenstern
06/2009 – 09/2009	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Auslandsforschungspraktikum an der Naturwissenschaftlichen Fakultät II Chemie und Physik; Fachgruppe Anorganische nichtmetallische Materialien unter der Betreuung von Prof. Roggendorf

---

## Publikationsliste

### Publikationen in referierten Zeitschriften

Dragomirova, R., Kreft, S., Georgi, G., Seeburg, D., Wohlrab, S., LPG membrane-enriched natural gas for low-temperature steam reforming, *in Vorbereitung*.

Dragomirova, R., Paschek, D., Wohlrab, S., On the operating parameters influencing the performance of MFI membranes in alkane separation, *eingereichtes Manuskript*.

Dragomirova, R., Wohlrab, S., Zeolite membranes in catalysis-from separate units to particle coatings. *Catalysts*, 2015. 5(4): p. 2161-2222.

Dragomirova, R., Stöhr, M., Hecker, Ch., Lubenau, U., Paschek, D., Wohlrab, S., Desorption-controlled separation of natural gas alkanes by zeolite membranes. *RSC Advances*, 2014. 4(104): p. 59831-59834.

Neubauer, K., Dragomirova, R., Stöhr, M., Mothes, R., Lubenau, U., Paschek, D., Wohlrab, S., Combination of membrane separation and gas condensation for advanced natural gas conditioning. *Journal of Membrane Science*, 2014. 453(0): p. 100-107 .

### Artikel in Kongressband

Dragomirova, R., Kreft, S., Georgi, G., Seeburg, D., Wohlrab, S. (2015). Liquefied petroleum gas gas enrichment by zeolite membranes for low-temperature steam reforming of natural gas, *Synthesis Gas Chemistry, Preprints 2015-2 of the DGMK-International Conference*, p. 273-280.

### Konferenzbeiträge

#### Vorträge

- |      |   |
|------|---|
| 2012 | R. Dragomirova, D.Paschek, S. Wohlrab; MFI membranes in the separation of gaseous alkanes, <b>XVI Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern, „Transport in porösen Medien“</b> , Bad Soden/Ts., Germany, 13 – 14 November 2012.          |
| 2014 | R. Dragomirova, M. Stöhr, S. Wohlrab, U. Lubenau, C. Hecker, D. Paschek; How desorption influences the performance of zeolite membranes in natural gas separations, <b>26. Deutsche Zeolith-Tagung</b> , Paderborn, Germany 26 – 28 Februar 2014.                           |
| 2014 | R. Dragomirova, M. Stöhr, C. Hecker, U. Lubenau, D. Paschek, S. Wohlrab; Influence of desorption on the performance of MFI-membranes in alkane separation, <b>13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM)</b> , Brisbane, Australia, 6 – 9 July 2014.       |
| 2014 | R. Dragomirova, M.Stöhr, C.Hecker, U.Lubenau, D. Paschek, S.Wohlrab; Contribution of desorption to the performance of MFI membranes in alkane separation, <b>10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM)</b> , Suzhou, China, 20 – 25 July 2015. |
| 2015 | R. Dragomirova, D.Paschek, S. Wohlrab; MFI membranes for alkane separation, <b>6th International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials (6th – AMMM)</b> , Sunset, Bulgaria, 6 – 9 September 2015  |



---

## Posterbeiträge

- 2012 | R. Dragomirova, D.Paschek, S. Wohlrab; MFI membranes in the separation of gaseous alkanes, **XVI Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern**, „Transport in porösen Medien“, Bad Soden / Ts., Germany, 13 – 14 November 2012.
- 2013 | R.Dragomirova, S.Wohlrab, D.Paschek; Condensation during separation of alkanes with zeolite membranes, **25. Deutsche Zeolith-Tagung**, Hamburg, Germany 6 – 8 März 2013.
- 2014 | R. Dragomirova, M. Stöhr, C. Hecker, U. Lubenau, D. Paschek, S. Wohlrab; Significance of desorption at the permeate side on the performance of MFI membranes during alkane separation, **17th Norddeutsches Doktoranden-kolloquium (NDDK)**, Rostock, Germany, 11 – 12 September 2014.
- 2015 | R. Dragomirova, D. Paschek, S. Wohlrab; Parameters influencing the performance of MFI membranes in alkane separation, **27. Deutsche Zeolith-Tagung**, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, Germany, 25 – 27 February 2015.
- 2015 | R. Dragomirova, D.Paschek, S. Wohlrab; MFI membranes for alkane separation, **6th International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials (6th – AMMM)**, Sunset, Bulgaria, 6 – 9 September 2015.
- 2015 | R. Dragomirova, S. Kreft, G. Georgi, D. Seeburg, S. Wohlrab; Liquefied petroleum gas enrichment by zeolite membranes for low-temperature steam reforming, **DGMK Conference „Synthesis Gas Chemistry“**, Dresden, Germany, 7 – 9 October 2015.
- 2016 | R. Dragomirova, S. Kreft, G. Georgi, D. Seeburg, S. Wohlrab; Low-temperature steam reforming of natural gas, **48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker**, Weimar, Germany, 16 – 18 März 2016.
- 2016 | R. Dragomirova, S. Kreft, G. Georgi, D. Seeburg, S. Wohlrab; LPG enriched natural gas for low-temperature steam reforming, **The 11<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium**, Tromsø, Norway, 5 – 9 June 2016